

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Eur päisches
Patentamt



Bescheinigung

Eur pean
Patent Office

Certificate

Office eur péen
des brevets

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

RECEIVED
NOV 07 2002
TECH CENTER 1600/2900

RECEIVED
NOV -5 2002
TC 1100 MAIL ROOM

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

01500020.1

RECEIVED
OCT 28 2002
GROUP 3600

RECEIVED
OCT 22 2002
TC 1700 MAIL ROOM

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 30/01/02.
LA HAYE, LE



Eur päisches
Patentamt

Eur pean
Patent Office

Office eur péen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.: 01500020.1
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 18/01/01
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
REPSOL QUIMICA S.A.
E-28046 Madrid
SPAIN

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Olefin polymerization catalysts

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C07F17/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

See for original title of the application
page 1 of the description.

CATALIZADORES DE LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

La presente invención se refiere a nuevos compuestos organometálicos y a catalizadores de la polimerización que comprenden los compuestos organometálicos.

5 Durante los últimos 20 años, se han realizado muchas investigaciones para establecer la relación entre la estructura y la actividad en catalizadores de la polimerización de olefinas de un solo sitio. Como resultado, actualmente se dispone de mucha información en
10 relación con la influencia de la estructura del catalizador sobre el peso molecular, la tacticidad y la inserción de comonomeros.

Uno de los primeros procedimientos usados para conseguir un mejor control de las propiedades de los
15 catalizadores es el uso de un enlace que produce dos ligandos de ciclopentadienilo estereorrígidos. De esta forma, ha sido posible obtener polímeros de propileno de alta isotacticidad y de alta sindiotacticidad.

El documento EP 416 815 describe catalizadores de
20 monociclopentadienilo en los que un ligando de ciclopentadienilo y un ligando de amido están conectados a través de un enlace covalente. El catalizador resultante puede incorporar muy eficazmente alfa-olefinas de cadena larga.

25 En la última década, se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de estos complejos y al estudio de la influencia de la estructura del ligando sobre la actividad del catalizador.

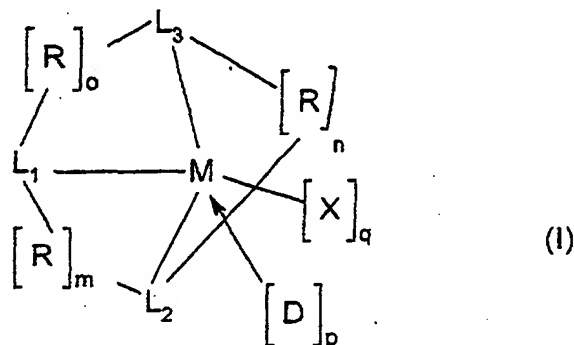
Resumen de la invención

30 Sorprendentemente, se ha descubierto que es posible preparar compuestos organometálicos en los que un metal de transición está unido a tres ligandos que están conectados de manera rígida a través de enlaces estructurales, donde al menos un ligando es del tipo de ciclopentadienilo o es
35 isolobal al ciclopentadienilo y el resto son ligandos

aniónicos monovalentes. Estos complejos son catalizadores eficaces para la polimerización de olefinas. Al variar el tipo de ligandos y la estructura de los dos (o tres) enlaces covalentes, es posible modificar las características del catalizador resultante en términos del peso molecular, de la incorporación de comonómeros y de la tacticidad del polímero obtenido.

Descripción de la invención

Los catalizadores organometálicos de la invención se representan por la fórmula general (I):



en la que:

M es un metal de transición de los grupos 3, 4-10, lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio;

cada R es independientemente un enlace estructural que conecta de forma rígida dos ligandos L_1 , L_2 y L_3 y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro; pudiendo formar parte estos átomos de anillos condensados, anillos aromáticos, anillos alifáticos o anillos espiro; son ejemplos preferidos de grupos R: CR^1_2 , SiR^1_2 , $CR^1_2-CR^1_2$, $CR^1_2-SiR^1_2$ y $SiR^1_2-SiR^1_2$;

donde cada R^1 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br, seleccionándose preferiblemente R^1 entre alquilos C_1-C_6 .

lineales o ramificados; y siendo aún más preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo;

m, n y o son 0 ó 1, con la condición de que m+n+o sea 2 ó 3;

5 L_1 es un ligando del tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, preferiblemente un anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, ciclopenteno[b]tiofenilo, ciclopenteno[b:b']-ditiofenilo, ciclopenteno[b]pirrolilo, boratabenceno, fosfolilo, 10 dihidroindeno[b]indolilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ; y más preferiblemente un anillo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

15 L_2 es un ligando definido como L_1 , o un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P o B cuando m+n = 2, o del grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando m+n = 1;

20 L_3 es un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P o B cuando n+o = 2, o del grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando n+o = 1;

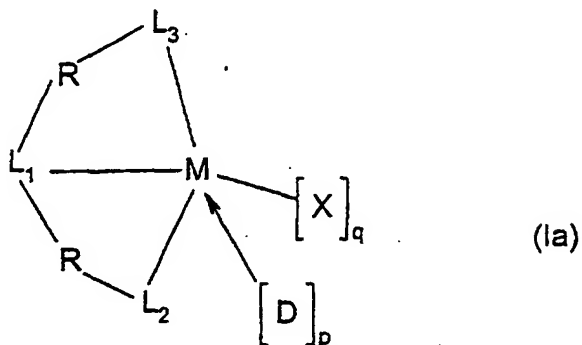
25 cada X se selecciona independientemente entre el grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, NR^2 , R^2 , siendo R^2 alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenoilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br;

 q es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia del metal M, de forma que q+3 sea la valencia de M;

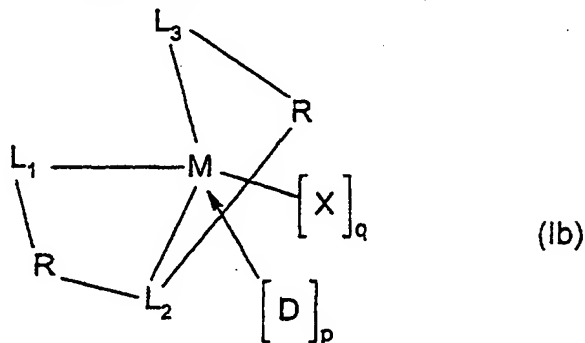
30 D es una base de Lewis neutra, que preferiblemente se selecciona entre el grupo compuesto por éteres, aminas y fosfinas lineales o cíclicas; más preferiblemente, se selecciona entre el grupo compuesto por éter dietílico, tetrahidrofurano, anilina, dimetilanilina, trifenilfosfina 35 y n-butilamina; y

p es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3.

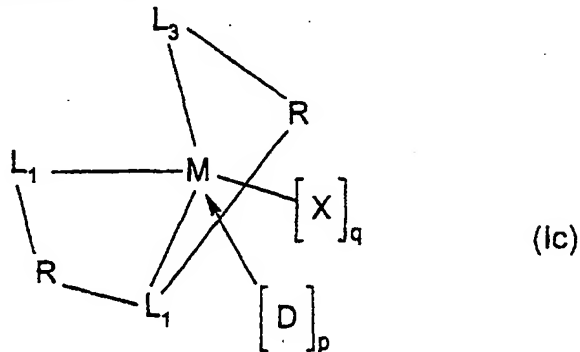
Cuando m es 1, n es 0 y o es 1, la fórmula I se convierte en la siguiente fórmula Ia:



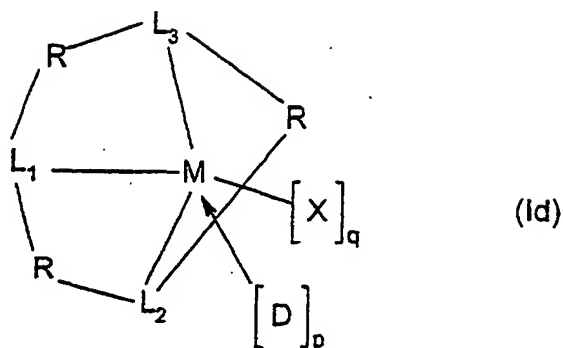
5 Cuando m es 1, n es 1 y o es 0, la fórmula I se convierte en la siguiente fórmula Ib:



10 Cuando m es 1, n es 1, o es 0 y L_2 es un ligando definido como L_1 , la fórmula I se convierte en la siguiente fórmula Ic:

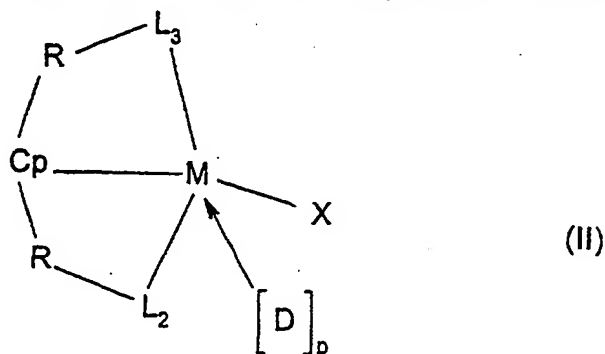


Cuando m , n y o son 1, la fórmula (I) se convierte en la siguiente fórmula Id:



Usando procedimientos de modelado molecular, se ha
 5 calculado que los compuestos de acuerdo con la fórmula
 general (I) que tienen tres ligandos interconectados de
 forma rígida, pueden tener una geometría en la que los
 ángulos de enlace del metal M están más forzados que en el
 catalizador descrito en el documento EP 416815. Variando
 10 el tipo de R y los ligandos L_1 , L_2 y L_3 , es posible variar
 el ángulo de enlace así como el impedimento estérico en el
 centro metálico, influyendo de esta forma el Mp (peso
 molecular), MWD, la ramificación de cadena larga, la
 ramificación de cadena corta y, en el caso de alfa
 15 olefinas C_3 - C_{20} , la tacticidad del polímero.

Una clase preferida de compuestos que pertenecen a
 la fórmula Ia se define por la siguiente fórmula II:



en la que Cp es un anillo de ciclopentadienilo o
 20 indenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos
 R^1 , M se selecciona entre Ti, Zr y Hf;

cada R se selecciona independientemente entre CR^1_2 , SiR^1_2 , $CR^1_2-CR^1_2$, $CR^1_2-SiR^1_2$ y $SiR^1_2-SiR^1_2$, siendo R^1 hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos
 5 tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br. Dos grupos R^1 enlazados al mismo átomo o a átomos adyacentes pueden unirse para formar un anillo.

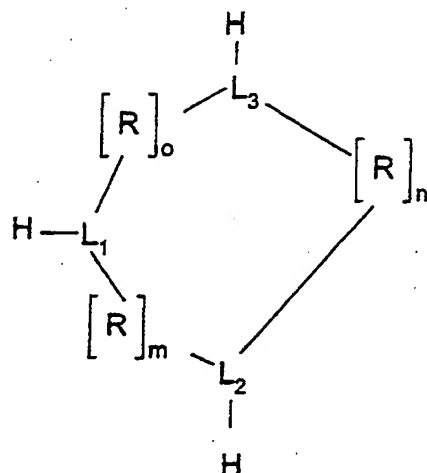
L_2 y L_3 se seleccionan independientemente entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S;

10 X se selecciona independientemente entre el grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, NR^2 , o R^2 , siendo R^2 alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br.

15 D es una base de Lewis neutra; preferiblemente se selecciona entre el grupo compuesto por éteres, aminas y fosfinas lineales o cíclicas; y más preferiblemente se selecciona entre el grupo compuesto por éter dietílico, tetrahidrofurano, anilina, dimetilanilina, trifenilfosfina
 20 y n-butilamina; y

p es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3.

En una realización de la invención, los compuestos de fórmula I se obtienen preferiblemente haciendo reaccionar un compuesto de fórmula MX_{q+3} , en la que M es un
 25 metal de transición de los grupos 3, 4-10, lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos, X es un ligando aniónico monovalente, preferiblemente seleccionado entre el grupo compuesto por $N(CH_3)_2$ o bencilo, y q es 0, 1, 2 ó 3 dependiendo de la valencia de M , con un compuesto
 30 de fórmula III



(III)

en la que L_1 es un grupo de tipo ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, preferiblemente un anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, ciclopenteno[b]tiofenilo, ciclopenteno[b:b']-ditiofenilo, ciclopenteno[b]pirrolilo, boratabenceno, fosfolilo o dihidroindeno[b]indolilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ; y aún más preferiblemente un anillo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

m , n y o son 0 ó 1, con la condición de que $m+n+o$ sea 2 ó 3.

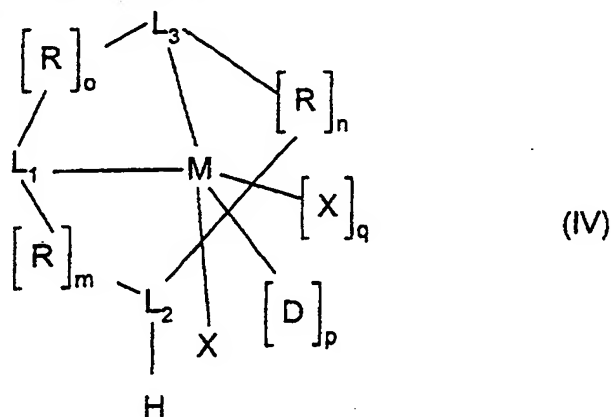
L_2 es un ligando del tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, preferiblemente un anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, ciclopenteno[b]tiofenilo, ciclopenteno[b:b']-ditiofenilo, ciclopenteno[b]pirrolilo, boratabenceno, fosfolilo o dihidroindeno[b]indolilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ; y aún más preferiblemente un anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ; o se selecciona entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $m+n = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $m+n = 1$;

L_3 se selecciona entre el grupo compuesto por N, P, B cuando $n+o = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $n+o = 1$;

5 cada R es independientemente un enlace estructural que conecta de forma rígida L_1 , L_2 y L_3 y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro; pudiendo formar parte de estos átomos de anillos condensados, de anillos aromáticos o de anillos espiro;

10 R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, Cl o Br.

15 Para completar la sustitución de tres ligandos X con L_1 , L_2 y L_3 , en algunos casos es preferible retirar del medio de reacción el compuesto XH formado durante la reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción, también puede formarse el intermedio IV.



20 El intermedio IV después se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de fórmula II, siendo X igual a bencilo, para producir el compuesto de fórmula I. De manera alternativa, es posible hacer reaccionar un mol de compuesto III con tres moles de una base fuerte tal como butil-litio, NaH, KH, etc. El trianión después se
25 trata con MX_{q+3} , opcionalmente complejoado con una base de

Lewis D, para obtener el compuesto de fórmula I en el que X es un halógeno, preferiblemente Cl.

Otro procedimiento adecuado para la preparación de compuestos de fórmula I es tratar el compuesto (III) con
5 NR₃ en presencia de MX_{q+3}.

Los compuestos organometálicos de la presente invención son útiles como componentes catalizadores para polimerizar olefinas, preferiblemente alfa-olefinas en combinación con un co-catalizador. Son ejemplos
10 ilustrativos pero no limitantes de co-catalizadores: aluminóxanos (metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etc.), combinaciones de alquilaluminios (tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, etc.) y ácidos de Lewis de boro (tales
15 como trifluoroborano, tris-pentafluorofenilborano, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borano, etc.) y compuestos de fórmula J⁺K⁻ en la que J⁺ es capaz de reaccionar irreversiblemente con un grupo X presente en la fórmula I y K⁻ es un anión que es capaz de estabilizar la
20 especie catalítica que procede de la reacción de los dos compuestos y que es suficientemente lábil como para retirarse de un sustrato olefínico (tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dimetilanilinio,
25 HBF₄, AgBF₄, AgPF₆, AgSbF₆, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de plata, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato sódico, etc.).

El componente catalizador de la presente invención, es decir, el complejo de compuesto organometálico de
30 fórmula I, puede usarse como un catalizador homogéneo o heterogéneo. En el último caso, se prefiere usar un compuesto organometálico (I) en el que al menos un grupo L (seleccionado entre L₁, L₂ y L₃) y/o un grupo R contengan un grupo funcional capaz de formar un enlace covalente con
35 el soporte. Son grupos funcionales adecuados: -O-SiR₂, -

$\text{SiR}^2_n\text{X}_{3-n}$, $\text{SiR}^2_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ y $-\text{OH}$. Este tipo de compuestos se describe en los documentos EP 839 836, EP 757 992, EP 293 815, EP 953 580, EP 953 381 y WO 99/52949. El grupo funcional preferido es $-\text{O}-\text{SiR}^2$, y preferiblemente está asociado al compuesto organometálico a través de un radical divalente que comprende de 1 a 20 átomos de carbono y de 0 a 5 átomos de cadena diferentes de carbono y preferiblemente seleccionados entre silicio, oxígeno, azufre, boro, fósforo y nitrógeno.

El radical divalente se une al grupo $-\text{O}-\text{SiR}^2$, bien al anillo Cp, a uno de los átomos de R o al ligando aniónico, como se describe en el documento EP 839 836.

Como material de soporte se usa cualquier tipo de óxido inorgánico, por ejemplo, óxidos inorgánicos tales como: sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfatos de aluminio y mezclas de los mismos, obteniendo catalizadores soportados con contenidos de metales de transición comprendidos entre el 0,01 y el 4% en peso, preferiblemente entre el 0,1 y el 1%. Un soporte particularmente preferido es sílice calcinada a una temperatura comprendida entre 600°C y 800°C y también sílice modificada con MAO.

Para la polimerización en solución, el cocatalizador se mezcla con una solución de un compuesto organometálico de fórmula I y opcionalmente se añade a la solución una cantidad suplementaria de este compuesto; o el catalizador puede añadirse directamente al medio de polimerización que contiene el cocatalizador.

Para la polimerización en suspensión, el cocatalizador previamente se mezcla con el catalizador sólido soportado o se añade al medio de polimerización antes que el catalizador soportado, o las dos operaciones se realizan secuencialmente.

El procedimiento de polimerización más apropiado puede cambiar de acuerdo con el tipo elegido de proceso de

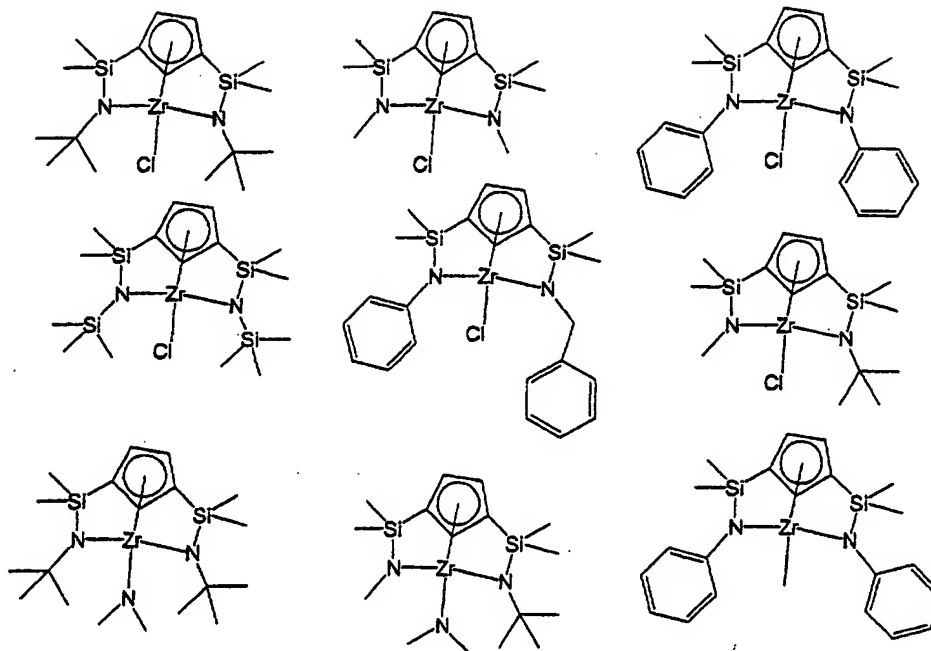
polimerización (en solución, en suspensión, en suspensión espesa o en fase gaseosa).

El proceso consiste en poner en contacto el monómero o, en ciertos casos, el monómero y el comonómero, con una
5 composición catalítica de acuerdo con la presente invención, que incluya al menos un compuesto organometálico de fórmulas I y/o II, a una temperatura y presión apropiadas.

Como monómeros se usan alfa-olefinas C_2-C_{12} , tales
10 como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno; 4-metil-1-penteno, estireno y divinilbenceno. Si se usa etileno como monómero, puede homopolimerizarse o copolimerizarse en presencia de al menos un comonómero seleccionado entre propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno
15 y 4-metil-1-penteno. Estos comonómeros se usan en proporciones del 0,1 al 70% en peso del total de los monómeros. En caso de homopolimerización de etileno, la densidad de los polímeros varía entre 0,950 y 0,970 kg/cm^3 , y en el caso de copolimerización de etileno, la
20 densidad es de tan sólo 0,880 kg/cm^3 .

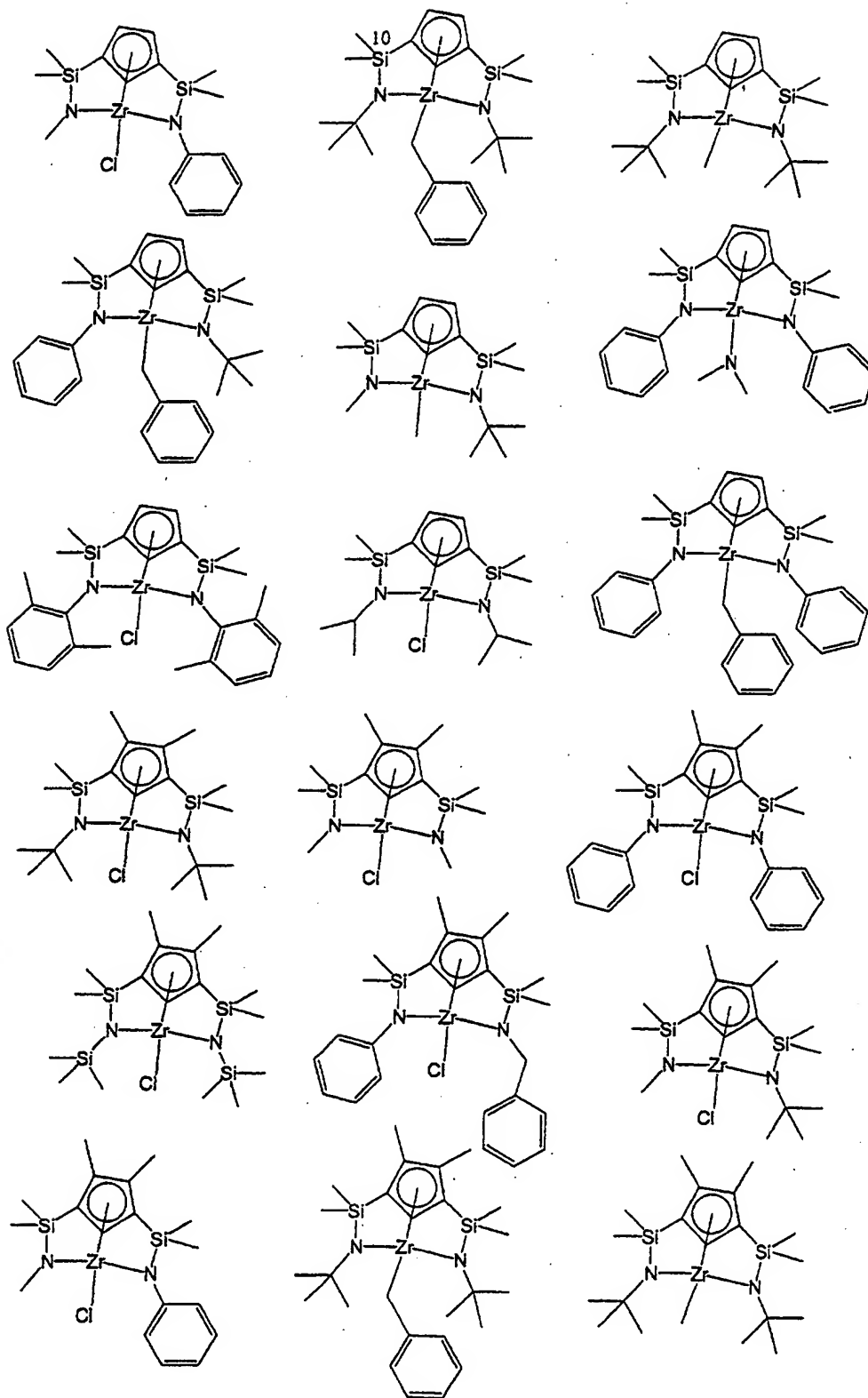
En el caso particular de la técnica de polimerización conocida como proceso en suspensión o en suspensión espesa, la temperatura usada estará comprendida entre 30° y 110°C, la misma que se usa típicamente en fase
25 gaseosa, mientras que para el proceso en solución, la temperatura habitual estará comprendida entre 120° y 250°C.

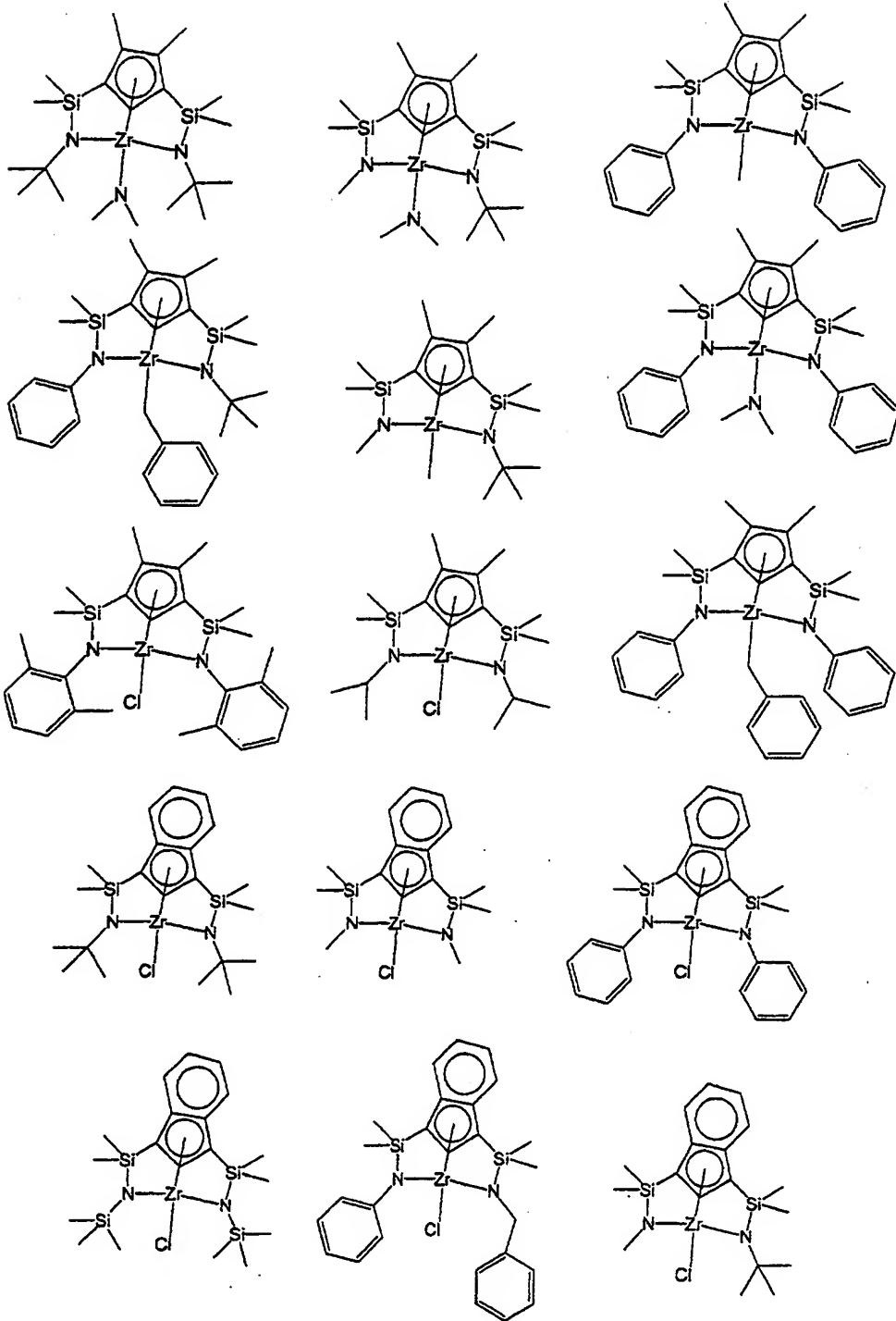
Los compuestos preferidos de fórmula I son:

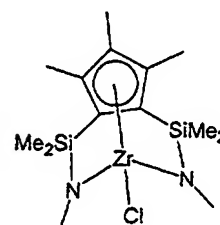
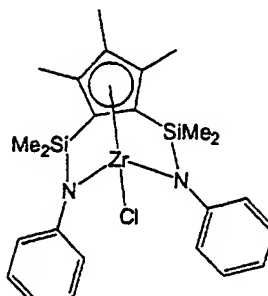
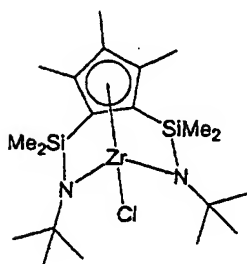
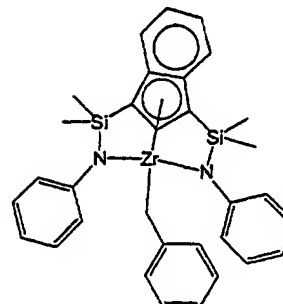
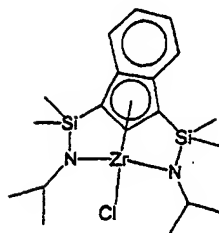
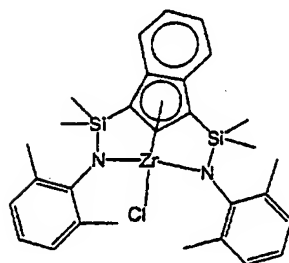
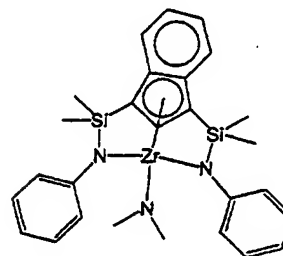
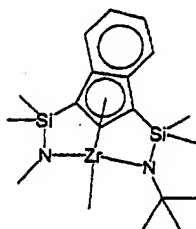
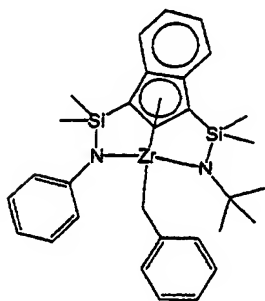
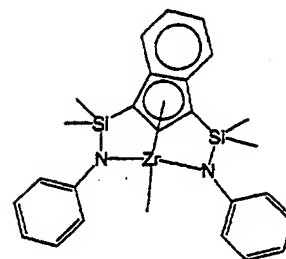
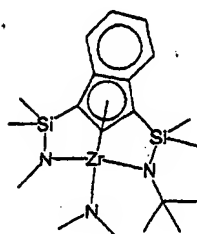
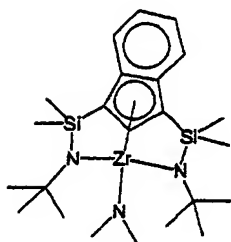
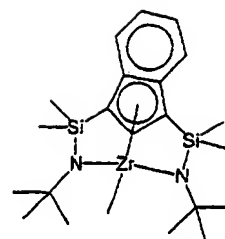
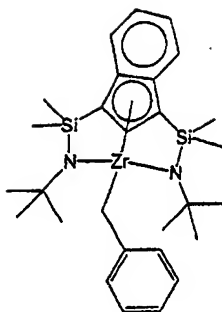
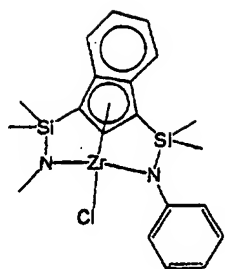


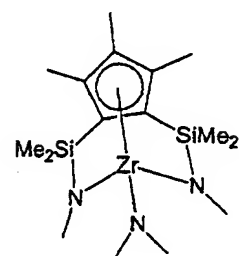
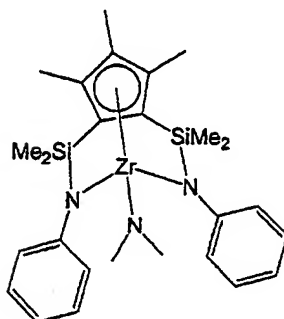
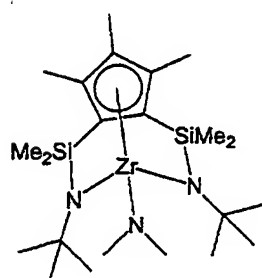
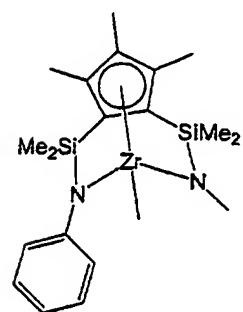
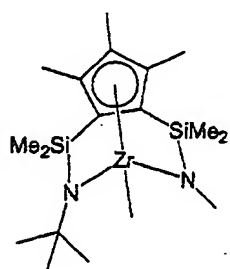
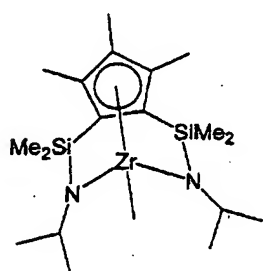
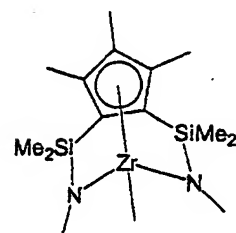
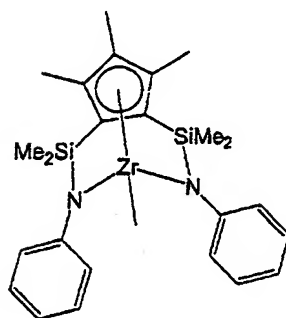
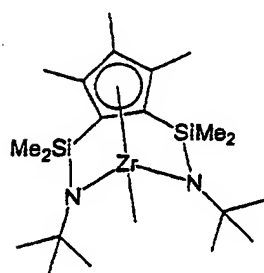
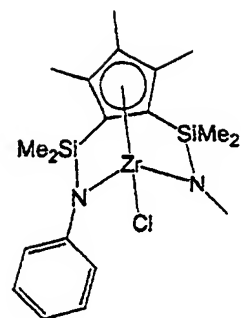
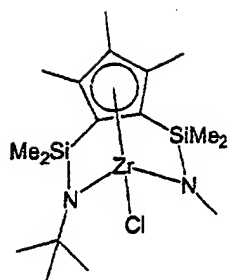
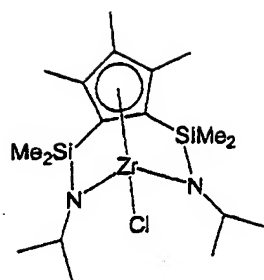
a)

13



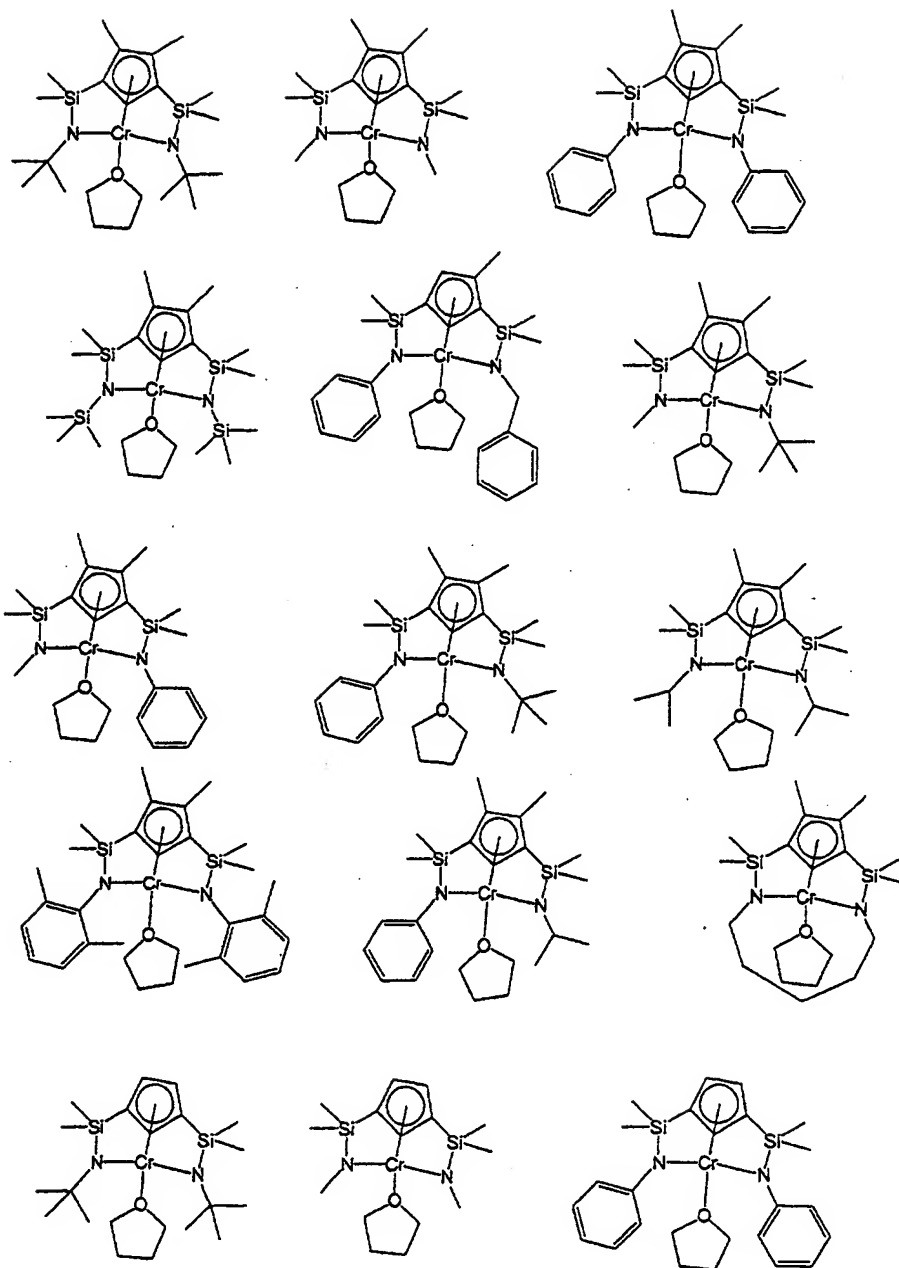






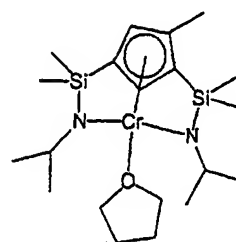
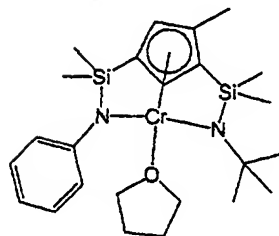
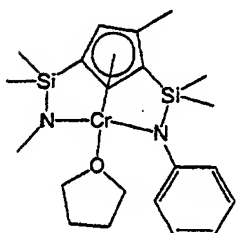
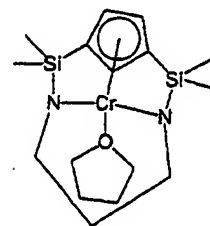
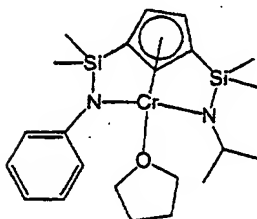
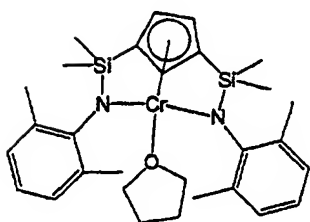
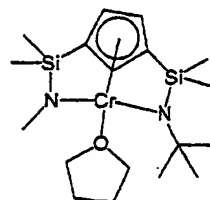
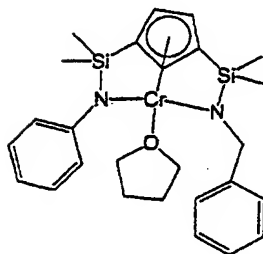
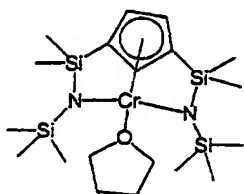
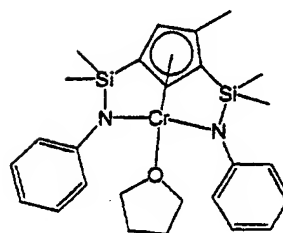
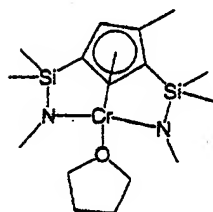
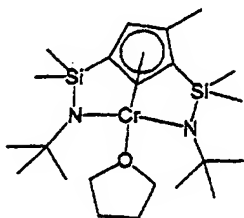
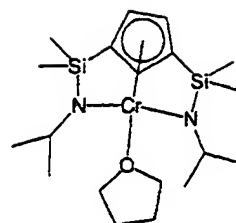
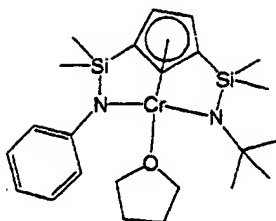
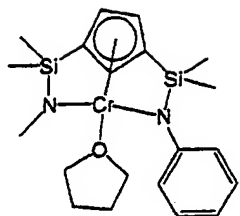
Otros ejemplos de compuestos que pertenecen a la invención se obtienen sustituyendo el circonio en los compuestos presentados anteriormente con titanio o hafnio.

5 Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en la parte experimental a partir del derivado de ciclopentadienilo apropiado, Me_2SiCl_2 y derivados de amina.



b)

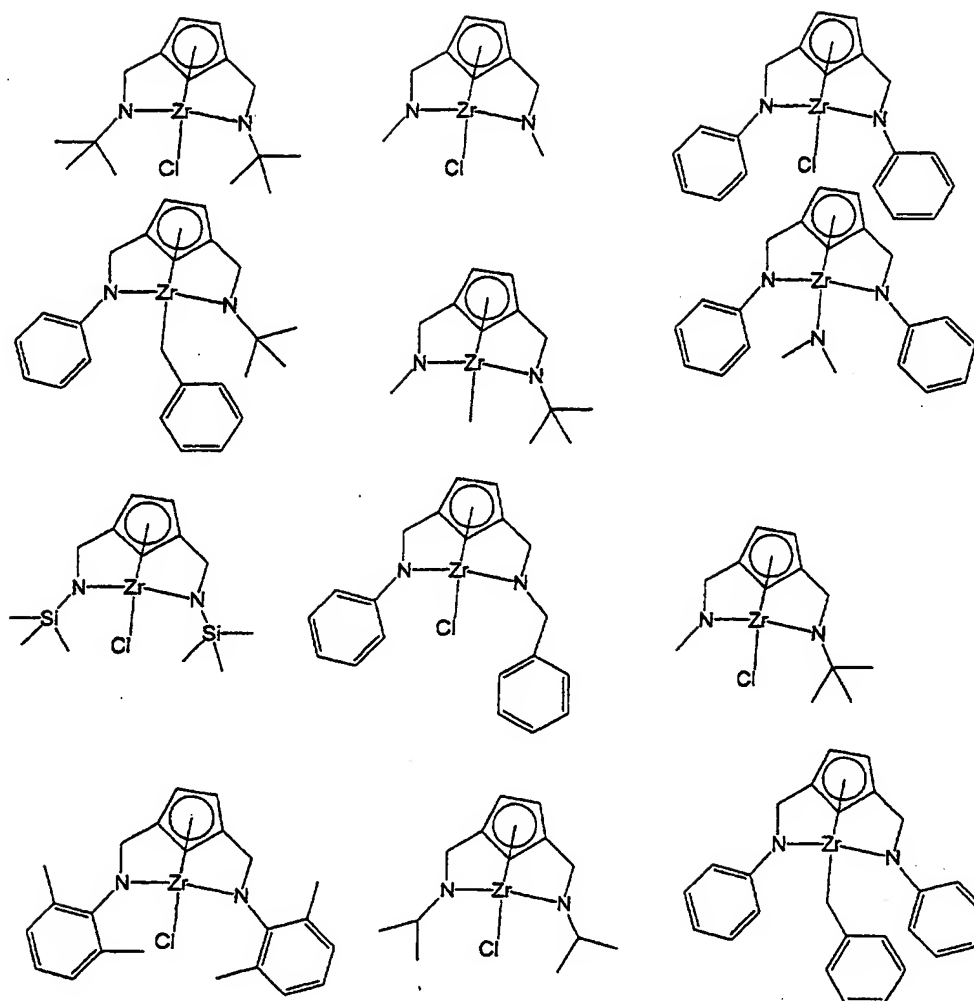
19

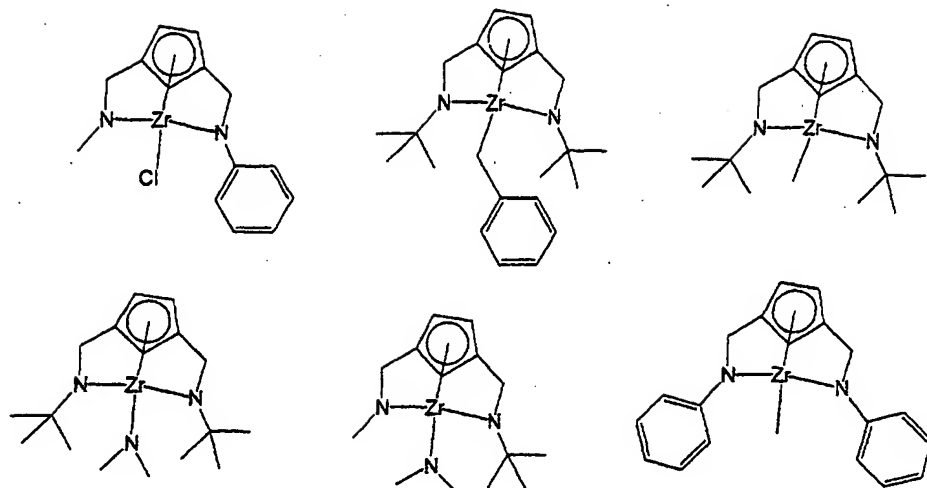


Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el ligando de tetrahidrofurano presente en los ejemplos previos mostrados en b) se reemplaza por piridina.

5 Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en la parte experimental a partir del derivado de ciclopentadienilo apropiado, Me_2SiCl , y derivados de amina. El compuesto correspondiente de fórmula I puede
10 sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en la parte experimental a partir del compuesto de fórmula III y el complejo de cromo III apropiado, tal como $\text{CrCl}_3(\text{THF})_2$.

15 c)

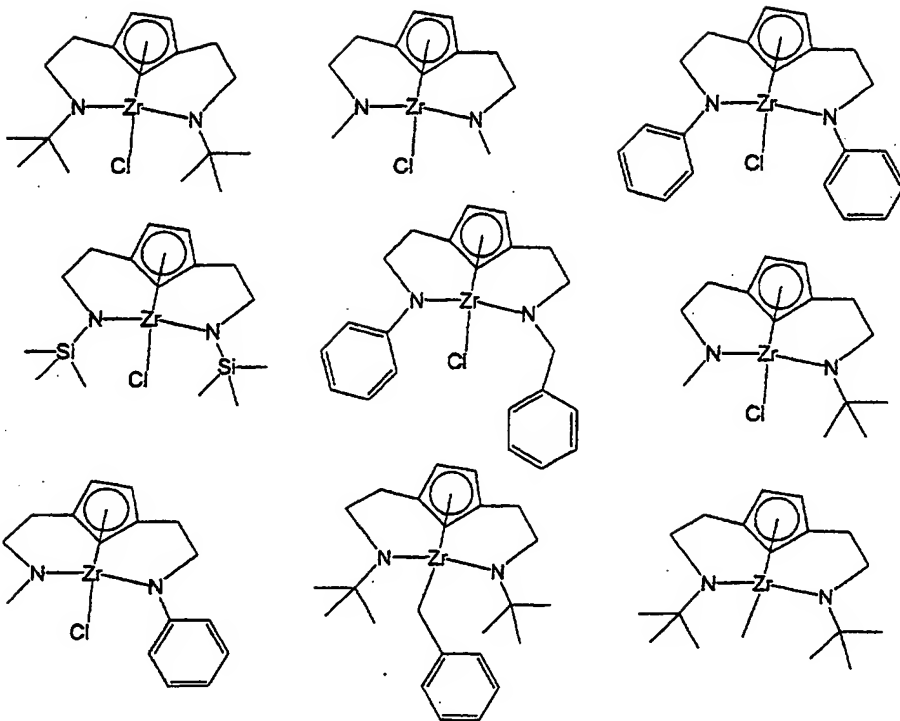


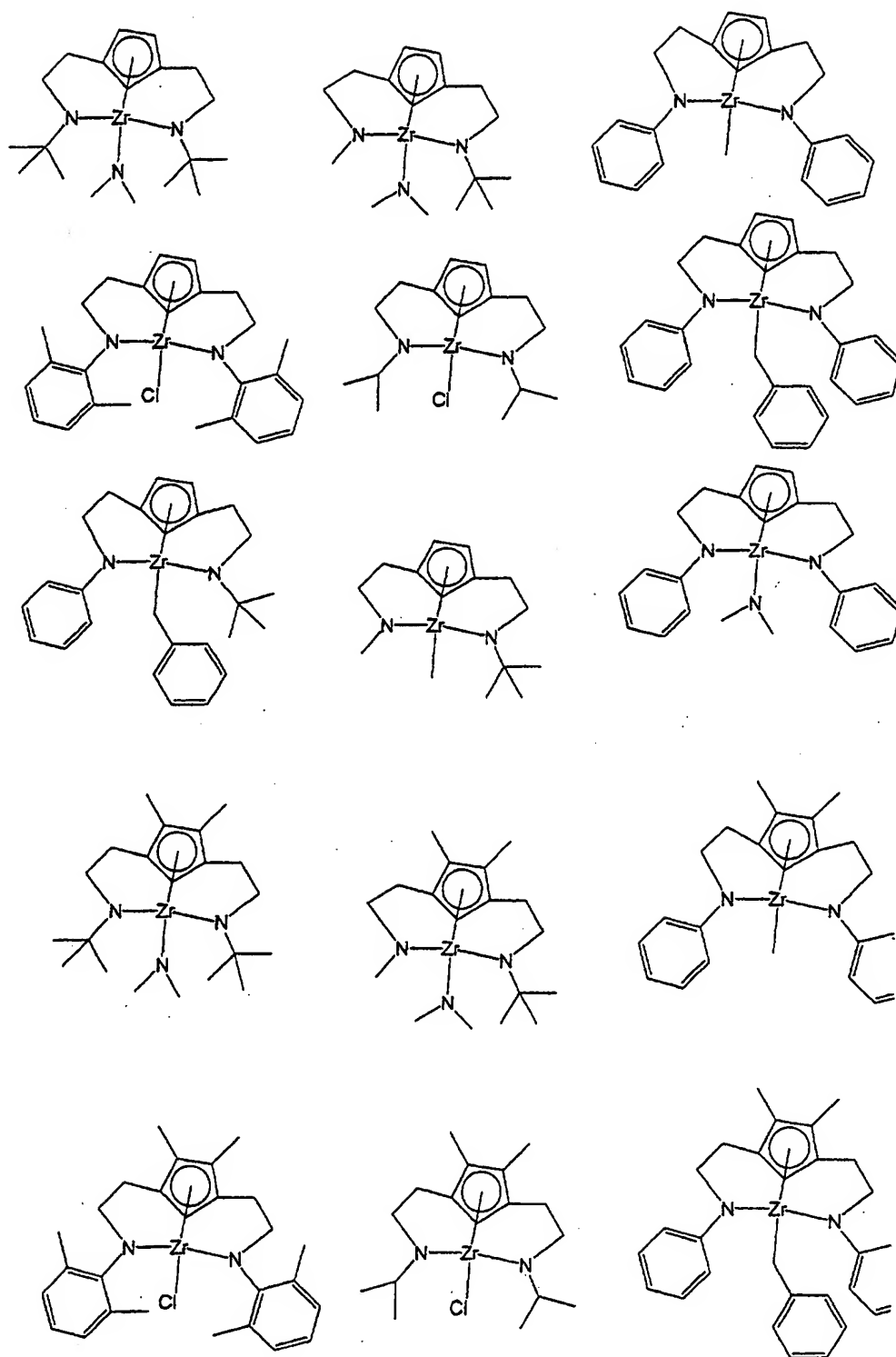


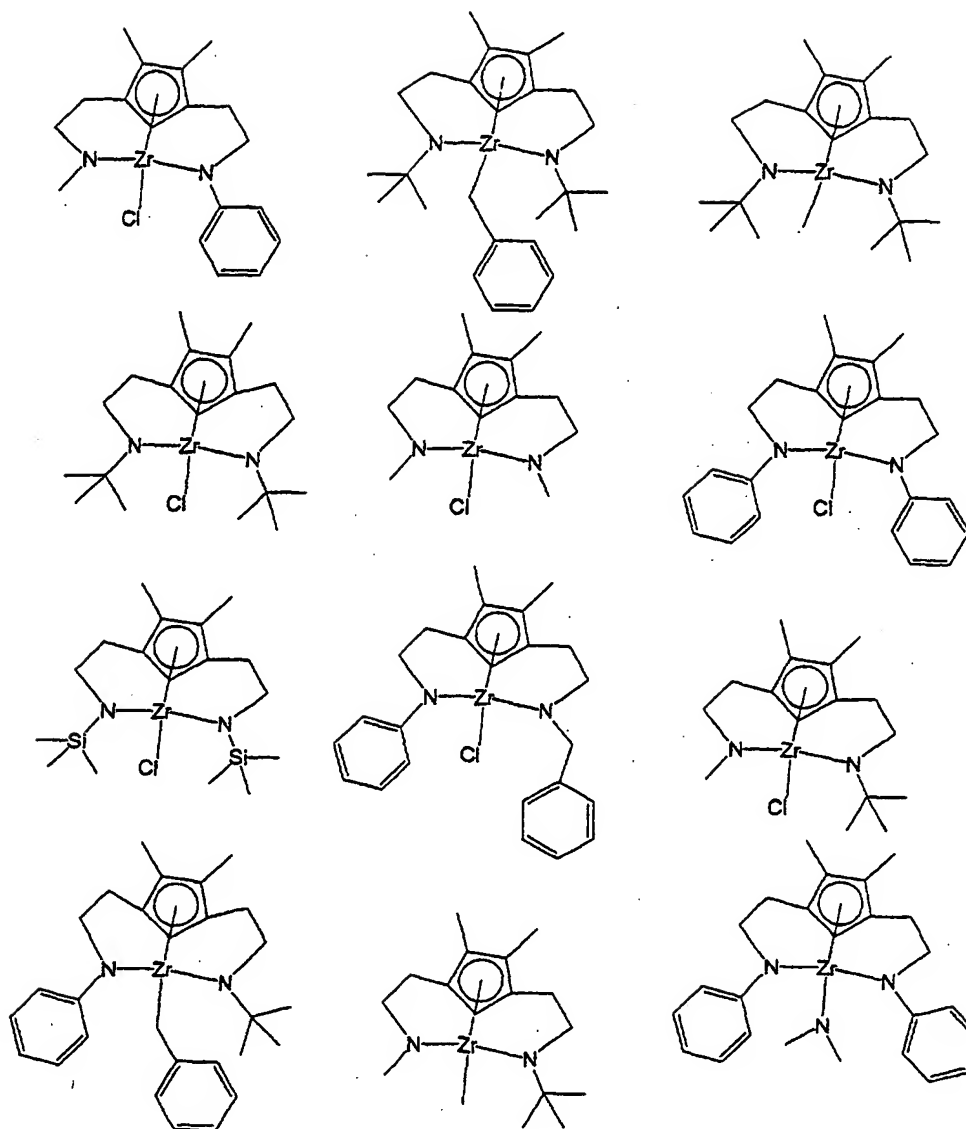
Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en c) se reemplaza por Ti o Hf.

- 5 Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en *Organometallics* 1997, 16, 2891; *Topics in Catalysis* 7, 1999, 37; *Eur. J. Inor. Chem.* 1998, 1153.

d)



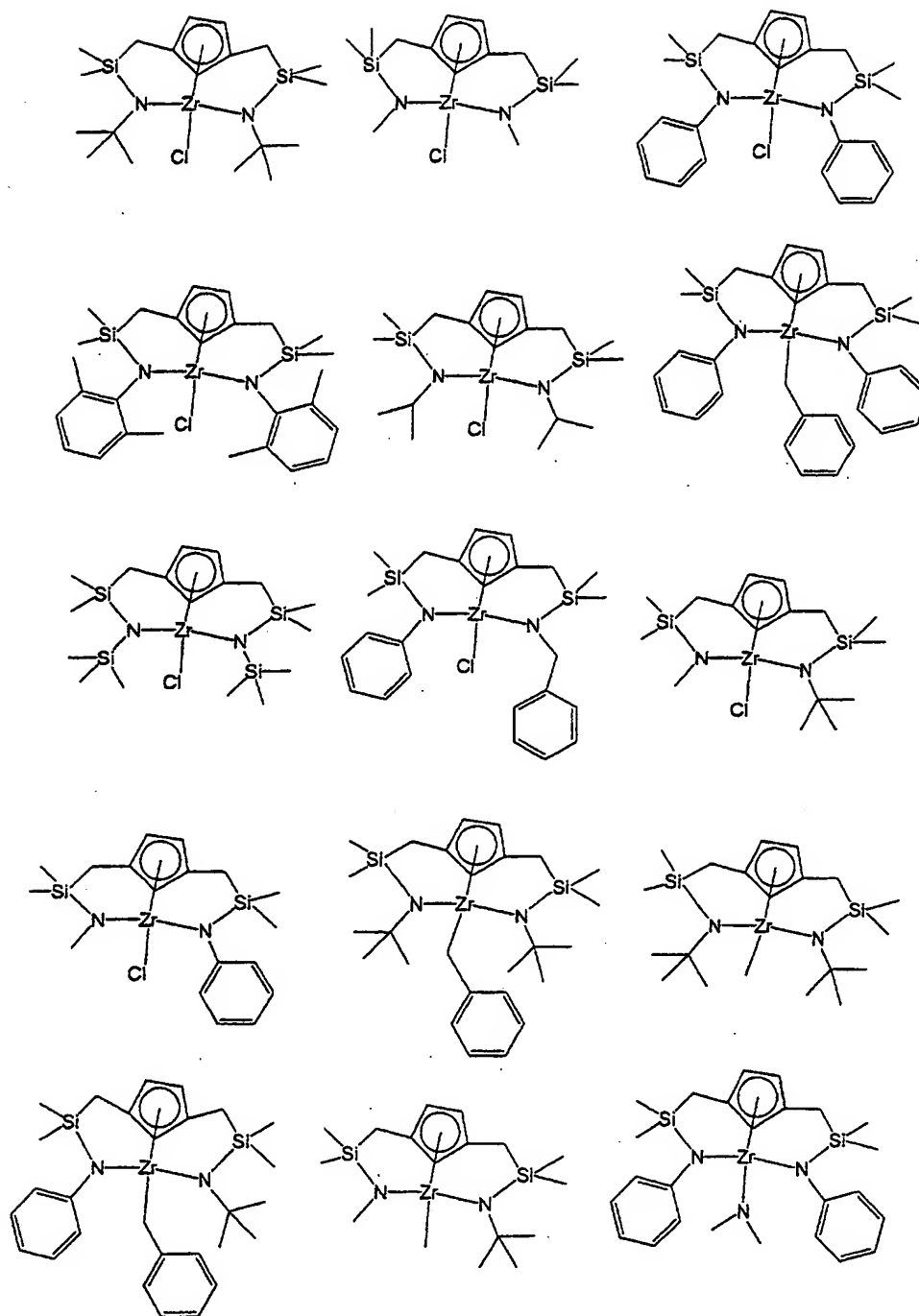




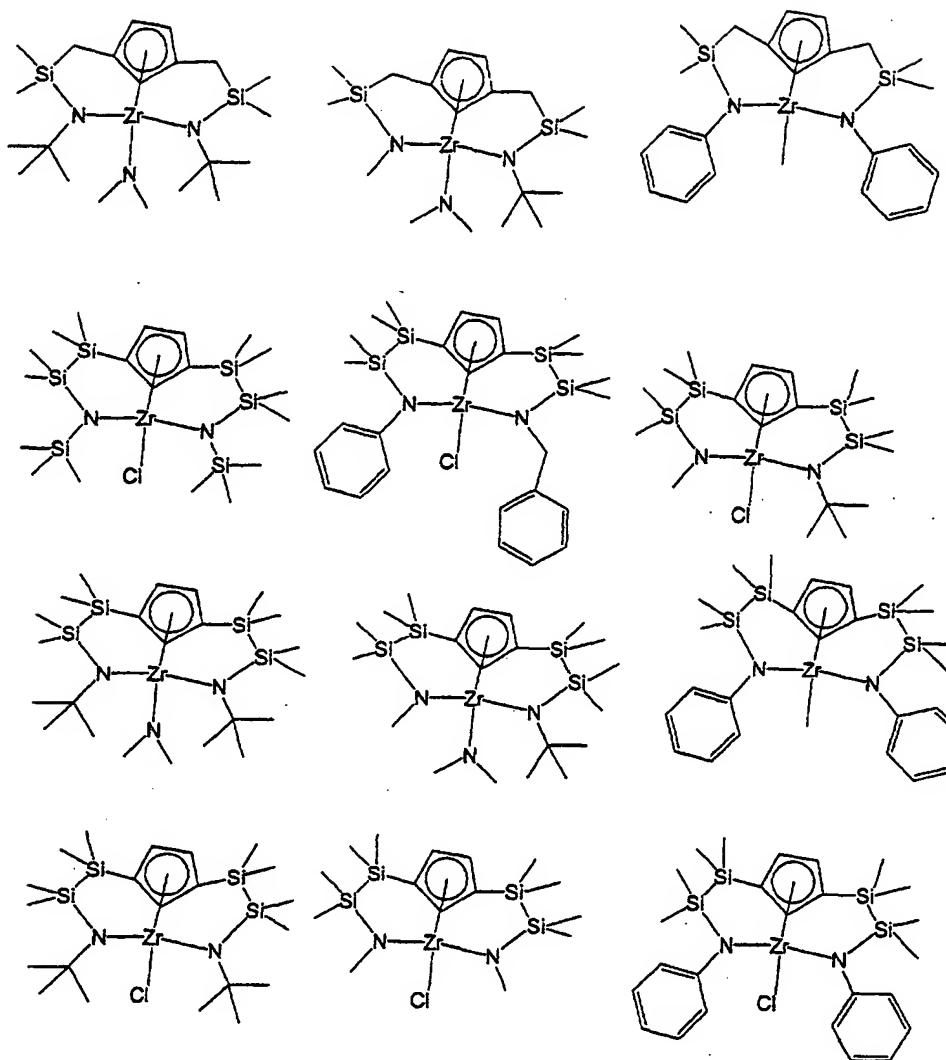
Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en d) se reemplaza por Ti o Hf.

- 5 Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en *Organometallics* 19, 2000, 4071.

e)



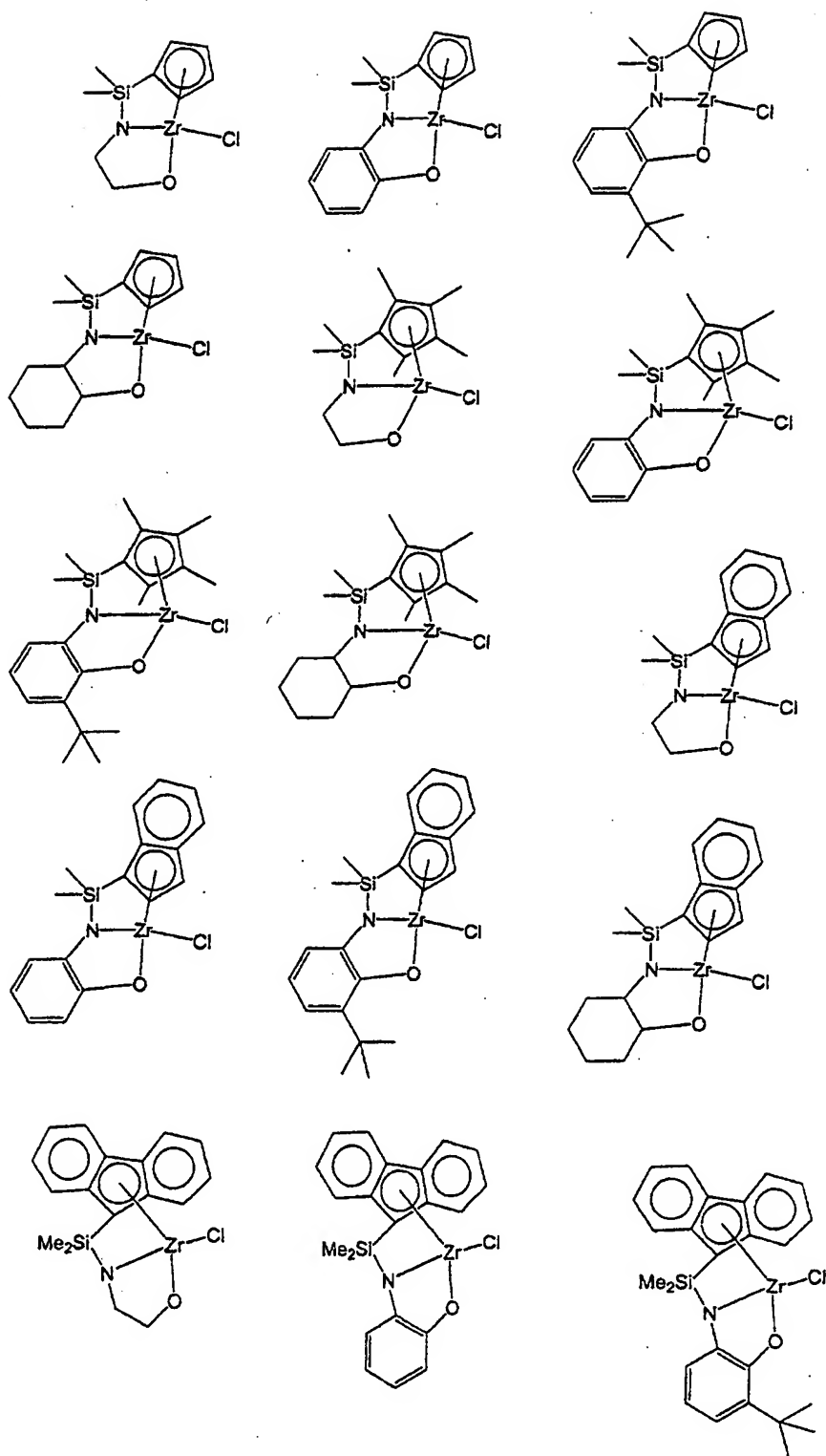
27

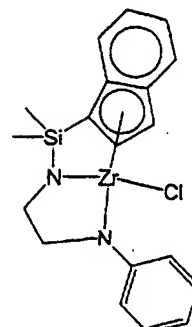
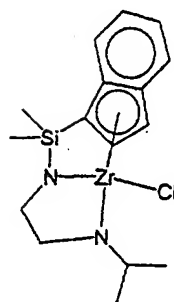
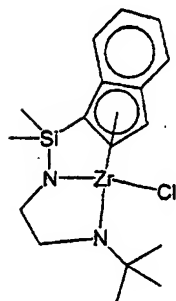
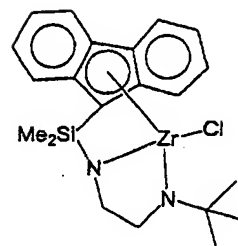
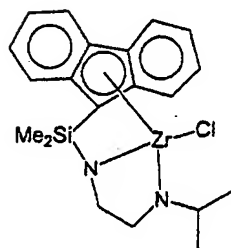
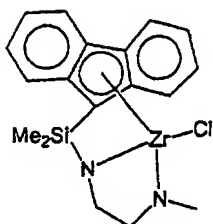
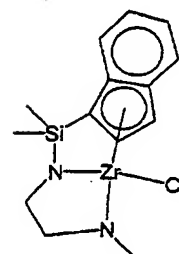
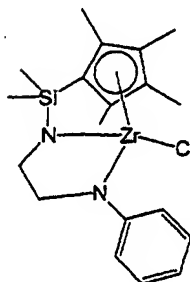
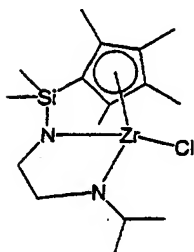
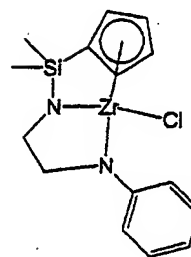
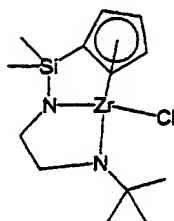
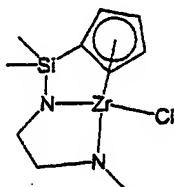
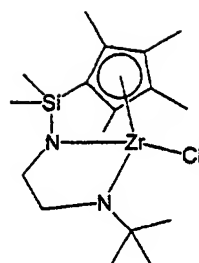
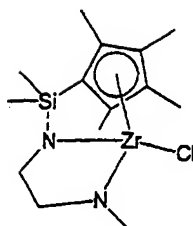
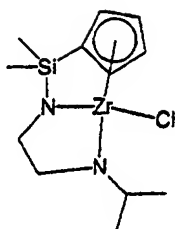


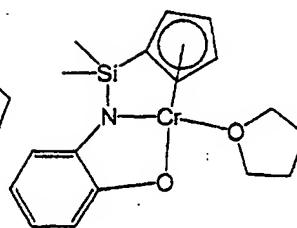
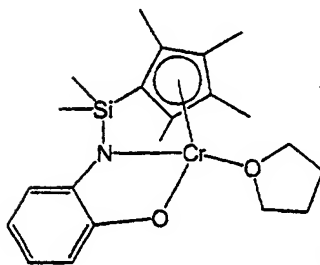
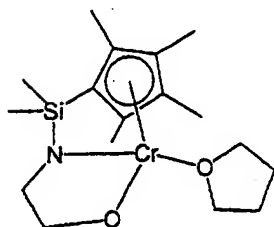
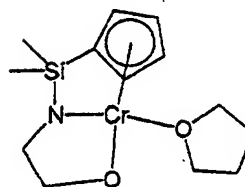
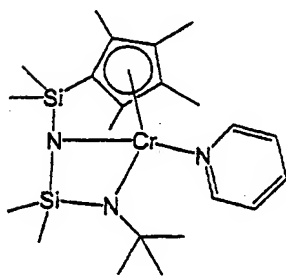
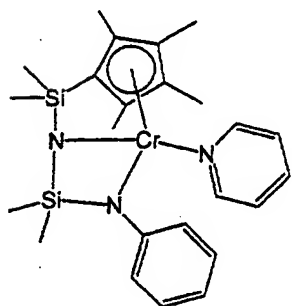
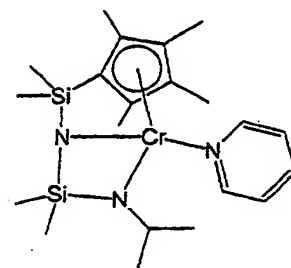
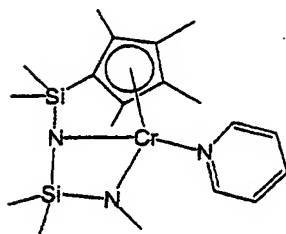
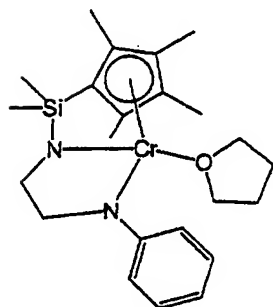
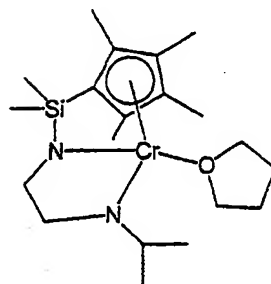
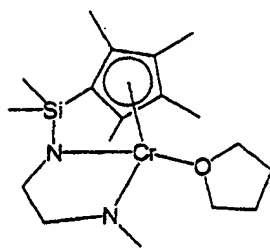
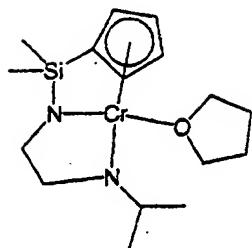
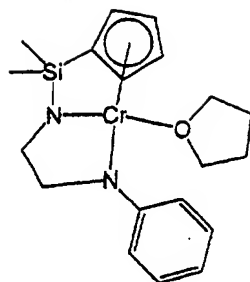
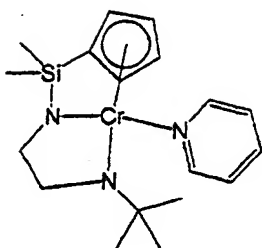
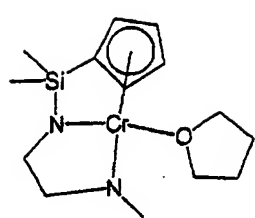
Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en e) se reemplaza por Ti o Hf.

- 5 Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en el documento EP0839834 y en el documento EP416185.

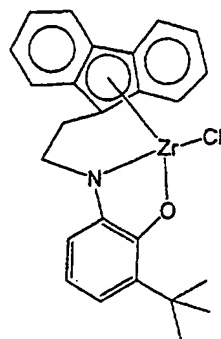
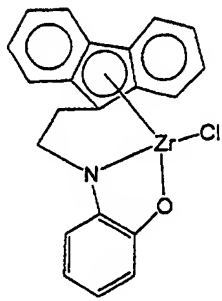
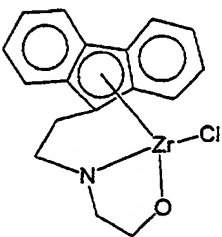
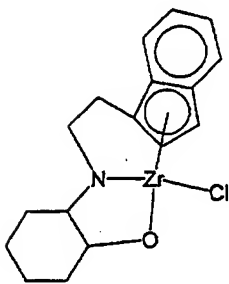
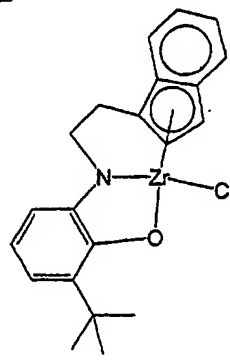
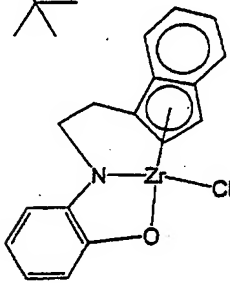
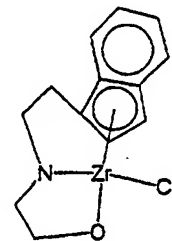
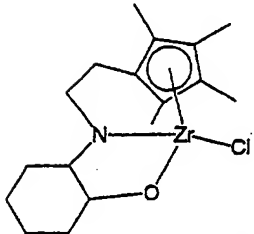
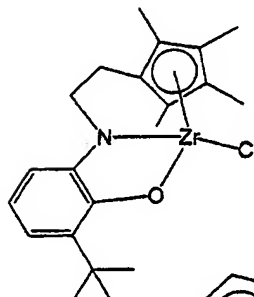
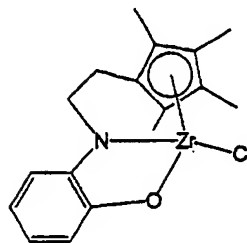
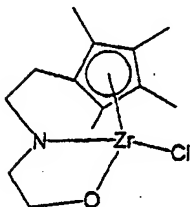
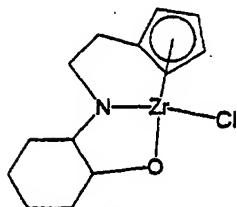
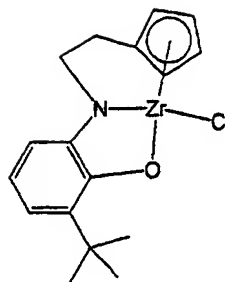
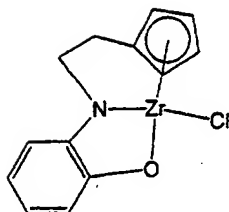
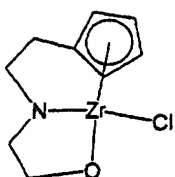
f)

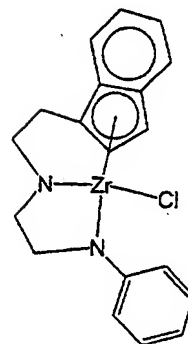
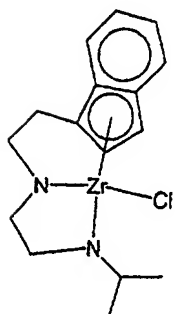
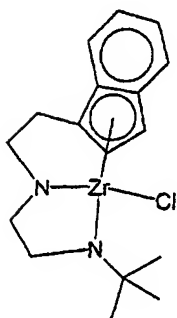
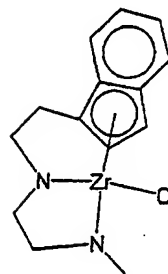
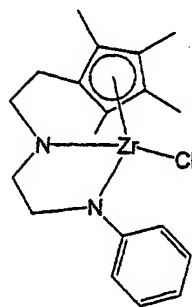
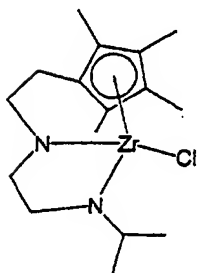
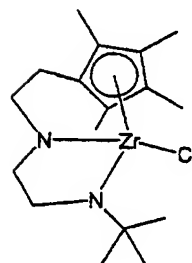
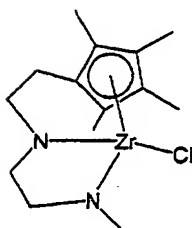
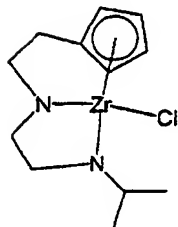
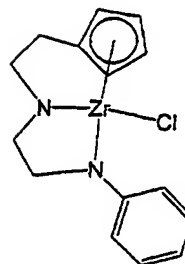
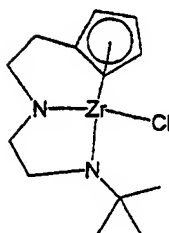
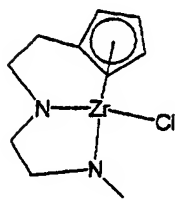
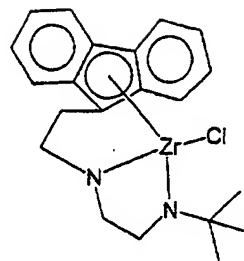
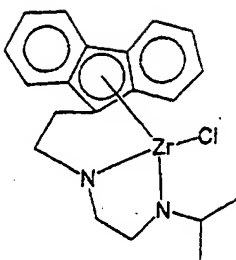
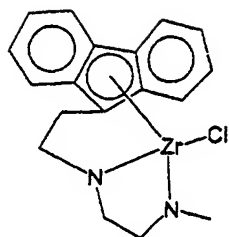






31

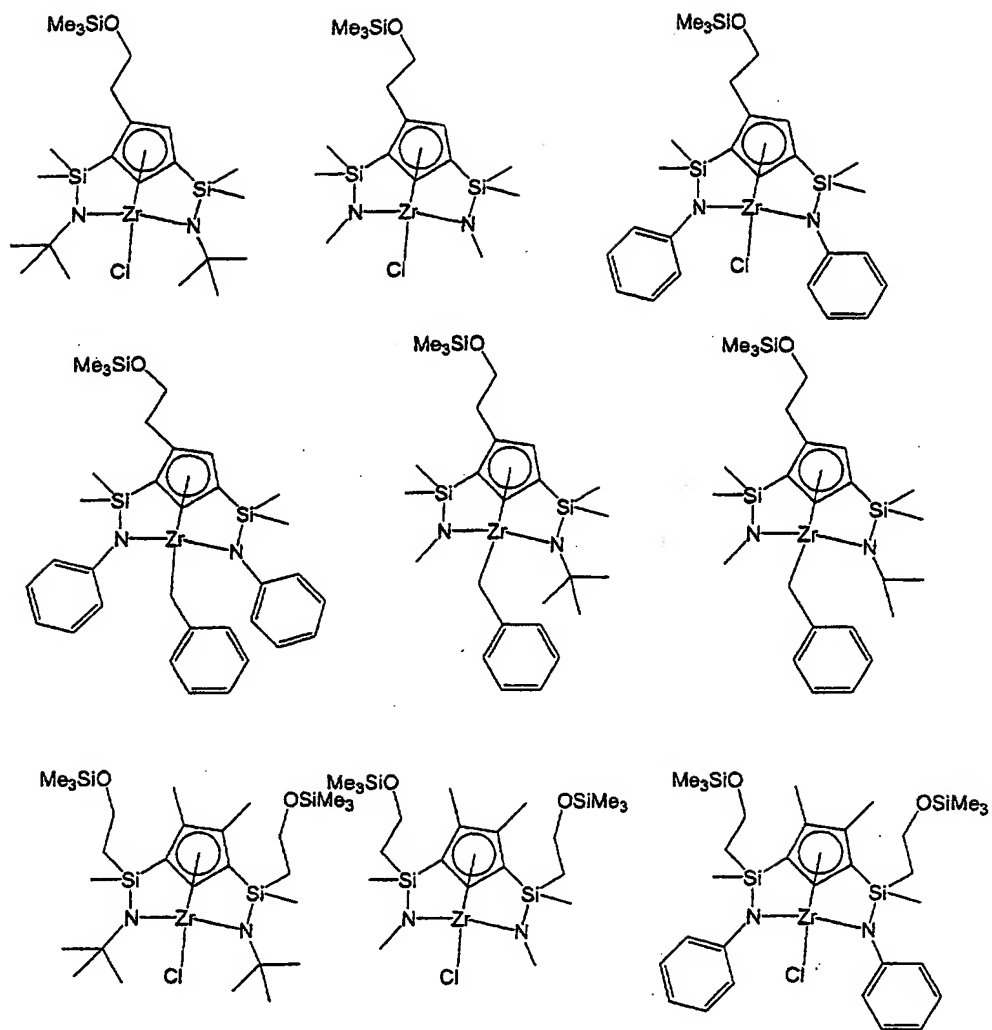




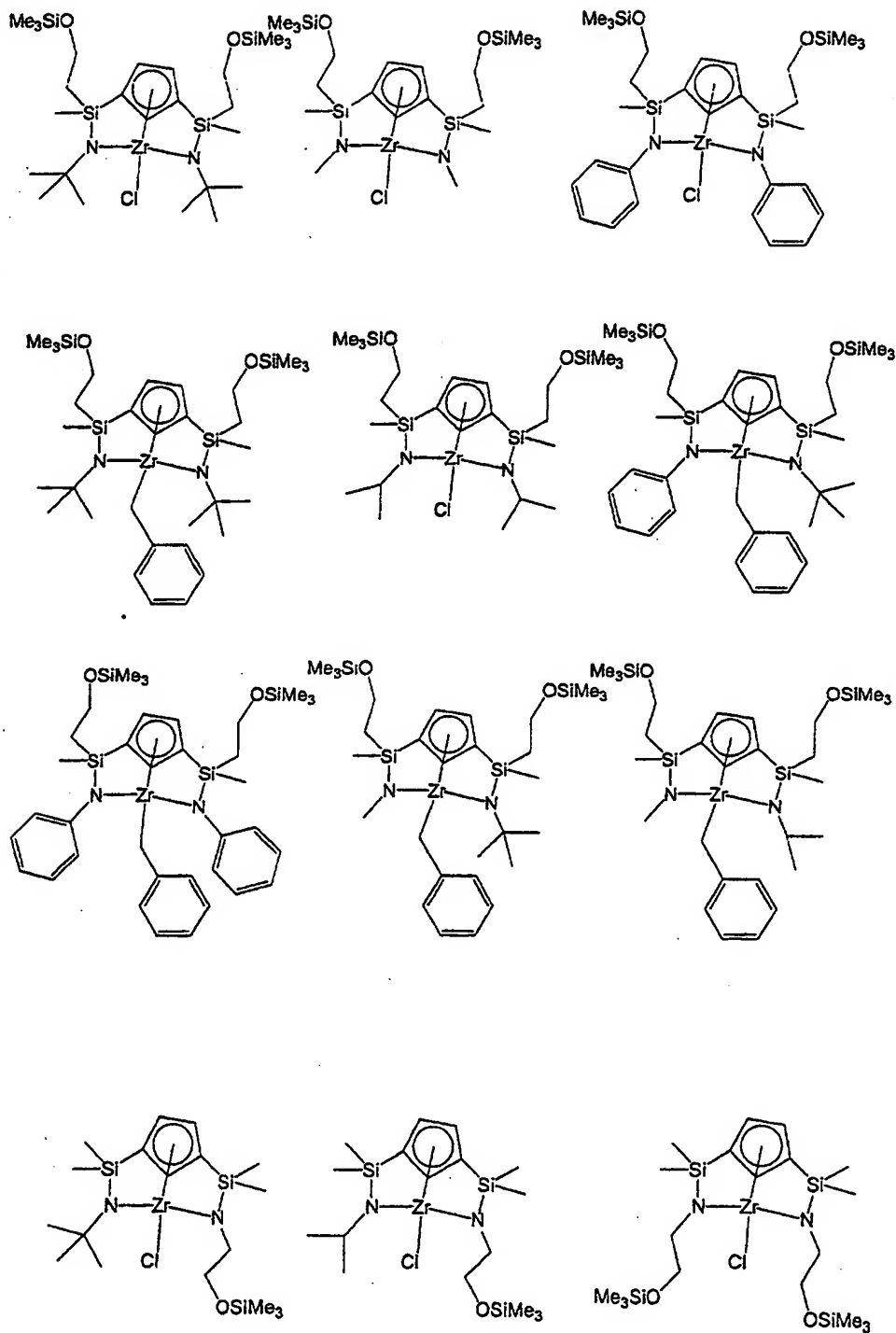
Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en f) se reemplaza por Ti o Hf.

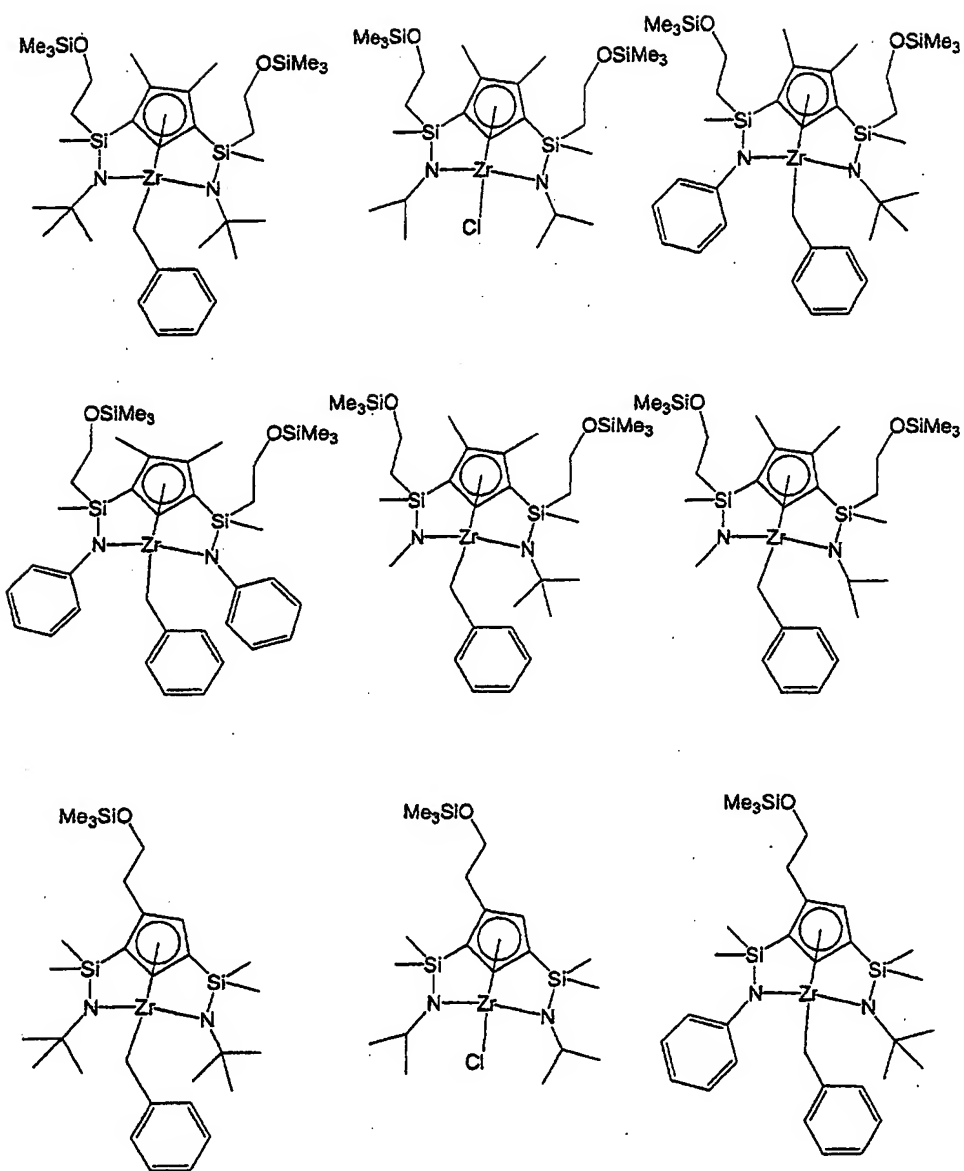
Los compuestos previos pueden sintetizarse usando
5 procedimientos similares descritos en la bibliografía. El compuesto correspondiente de fórmula III puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en J. Organomet. Chem. 558, 1998, 139; Chem. Ber. 1996, 129, 275 a partir del derivado de
10 ciclopentadienilo apropiado y la amina o el alcohol protegido apropiado, seguido de desprotección.

g)



35

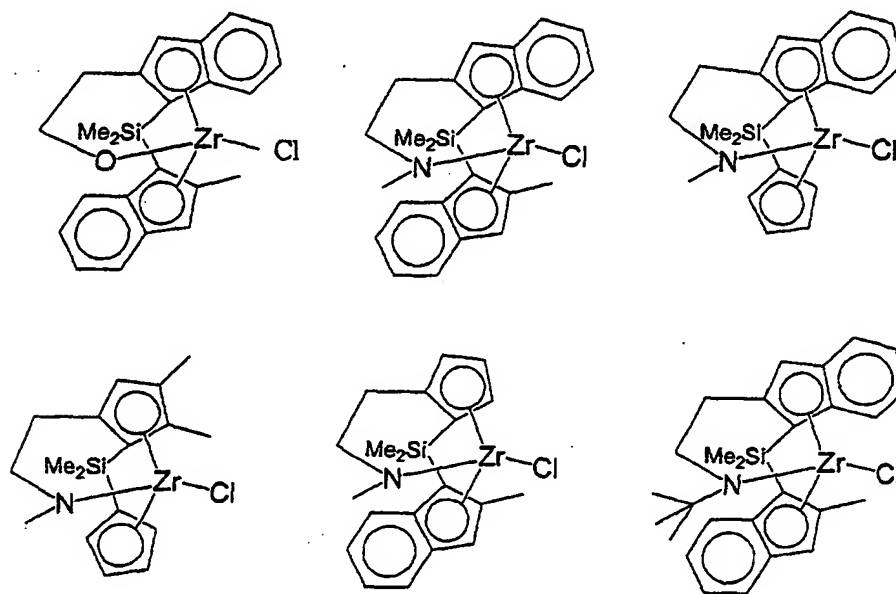




Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en g) se reemplaza por Ti o Hf.

Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en los documentos EP953581 y EP839836 y en la solicitud de patente europea número 99500196.3.

h)



Otros ejemplos incluyen compuestos en los que el átomo de circonio presente en los ejemplos previos mostrados en h) se reemplaza por Ti o Hf.

Estos compuestos pueden sintetizarse a partir del correspondiente compuesto de fórmula III, que puede sintetizarse usando procedimientos similares a los descritos en Organometallics 1999, 18, 4147.

Parte Experimental

Síntesis de compuestos 1-9

Todas las manipulaciones se realizaron en una atmósfera inerte de argón o nitrógeno usando jeringas o cánulas a través de Subaseals en tubos Schlenk, y usando técnicas de líneas de alto vacío o una caja de manipulación con guantes. Los disolventes se secaron y destilaron en una atmósfera de nitrógeno: éter dietílico y tetrahidrofurano en cetil benzofenona sódica; benceno y tolueno en sodio y hexano en aleación de sodio/potasio. El compuesto $C_5H_4-1,1-(SiMe_2Cl)_2$ se preparó de acuerdo con *Organometallics*, 1985, 4, 2206. Los espectros de RMN de 1H y ^{13}C se registraron a 299,95 y 75,43 MHz respectivamente en un espectrómetro Varian Unity 300; los desplazamientos químicos, en ppm, son positivos campo abajo con respecto a $SiMe_4$ externo; las constantes de acoplamiento están en Hz. Los espectros IR se registraron en mulls de Nujol para sólidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 583. Los análisis de C y H se realizaron usando un microanalizador Perkin-Elmer 240-B.

Preparación de $C_5H_4[SiMe_2(NH^tBu)]_2$ (1)

Una solución de 2,1 equivalentes de $LiNH^tBu$ en THF se añadió a $0^\circ C$ una solución de 1 equivalente de $C_5H_4-1,1-(SiMe_2Cl)_2$ en THF y la mezcla se agitó durante 12 horas. Los volátiles se retiraron al vacío y el residuo se extrajo con hexano, dando (1) en forma de un aceite amarillo con un rendimiento del 90%.

Preparación de $[Zr\{\eta^5-C_5H_4[SiMe_2(NH^tBu)]_2\}[SiMe_2(\eta^1-NBu^t)](NMe_2)_2$ (2)

Una solución de $Zr(NMe_2)_4$ (3,37 g, 12,6 mmoles) en THF (70 ml) se enfrió a $0^\circ C$ y se añadió 1 (4,09 g, 12,6 mmoles) por medio de una jeringa. La solución amarilla resultante se calentó a reflujo durante 5 h. Cuando cesó el desprendimiento de gas, el disolvente se retiró al vacío y el residuo se extrajo en pentano (70 ml). Después de la filtración y la retirada del disolvente, el complejo 2 se aisló en forma de un aceite pardo claro

(6,19 g, 12,3 mmoles, 98%). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 0,35 (s, 3H; $\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$), 0,42 (s, 3H, $\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$), 0,57 (s, 3H; $\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$), 0,59 (s, 3H, $\text{SiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$), 0,85 (s, 1H; NH^tBu), 1,11 (s, 9H, NH^tBu), 1,27 (s, 9H, N^tBu), 2,81 (s, 6H, NMe_2), 2,82 (s, 6H, NMe_2), 6,39 (m, 1H; C_5H_3), 6,47 (m, 1H, C_5H_3), 6,69 (m, 1H, C_5H_3); ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 2,3 (SiMe_2), 2,7 (SiMe_2), 2,8 (SiMe_2), 3,0 (SiMe_2), 33,9 (NH^tBu), 34,9 (N^tBu), 44,2 (NMe_2), 44,5 (NMe_2), 49,6 ($\text{NH}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 56,6 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 111,4 ($\text{C}_5\text{H}_{3\text{ipso}}$), 122,6 (C_5H_3), 122,9 (C_5H_3); 124,6 (C_5H_3), 126,7 (C_5H_3). IR (nujol) ν = 3384 cm^{-1} (N^tH). Análisis Encontrado: C, 49,73; H 9,05, N 11,45. Calculado: C 50,24, H 9,24, N 11,16.

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)]_2\}(\text{NMe}_2)]$ (3)

Cuando una relación molar 1/1 de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)]_2\}(\text{CH}_2\text{Ph})]$ (véase la preparación (5) mostrada a continuación) y los derivados diamido 2 en C_6D_6 se calentó durante 12 horas a 120°C en un tubo de RMN cerrado herméticamente, el compuesto amido 3 se formó como el único producto de reacción y se identificó por espectroscopía de RMN. ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 0,51 (s, 6H, SiMe_2), 0,55 (s, 6H, SiMe_2), 1,31 (s, 18H, N^tBu), 2,77 (s, 6H, NMe_2), 6,34 (m, 1H, C_5H_3), 6,78 (m, 2H, C_5H_3); ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 2,9 (SiMe_2), 3,0 (SiMe_2), 35,6 (N^tBu), 45,1 (NMe_2), 55,8 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 117,7 ($\text{C}_5\text{H}_{3\text{ipso}}$), 119,8 (C_5H_3), 133,2 (C_5H_3).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3[\text{SiMe}_2(\text{NHBu}^t)][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)](\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (4)

Una solución de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (2,93 g, 6,43 mmoles) en tolueno (70 ml) se enfrió a 0°C y se añadió 1 (2,09 g, 6,43 mmoles) por medio de una jeringa. La solución amarilla resultante se calentó a 45°C durante 5 h. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se extrajo en pentano (70 ml). Después de la filtración y la eliminación del disolvente, se aisló una mezcla de

complejos 4 y 5. La formación de 4 se confirmó por espectroscopía de IR y de RMN aunque no pudo aislarse 4 puro sin 5. IR (Nujol): ν 3353 cm^{-1} (N-H). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS) para 4: δ 0,33 (s, 3H, SiMe_2), 0,34 (s, 3H, SiMe_2), 0,35 (s, 3H, SiMe_2), 0,40 (s, 3H, SiMe_2), 0,69 (s, 1H, NH^tBu), 1,06 (s, 9H, NH^tBu), 1,13 (s, 9H, N^tBu), 1,66 (s, 1H, CH_2Ph), 1,72 (s, 1H, CH_2Ph), 2,12 (s, 1H, CH_2Ph), 2,17 (s, 1H, CH_2Ph), 6,21 (m, 1H, C_5H_3), 6,35 (m, 1H, C_5H_3), 6,60 (m, 1H, C_5H_3), 6,90-7,30 (m, 10H, C_6H_5). ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS): δ 1,3 (SiMe_2), 2,4 (SiMe_2), 2,5 (SiMe_2), 2,8 (SiMe_2), 33,7 (NH^tBu), 33,8 (N^tBu), 49,7 ($\text{NH}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 54,9 (CH_2Ph), 57,1 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 57,9 (CH_2Ph), 109,6 ($\text{C}_5\text{H}_3_{\text{ipso}}$), 122,2 (C_5H_3), 122,5 (C_5H_3), 124,2 (C_5H_3), 125,6 (C_5H_3), 125,9 (C_6H_5), 126,4 (C_6H_5), 126,6 (C_6H_5), 127,8 (C_6H_5), 129,3 (C_6H_5), 129,6 (C_6H_5), 129,6 (C_6H_5), 129,8 (C_6H_5), 131,9 (C_6H_5), 145,8 ($\text{C}_6\text{H}_5_{\text{ipso}}$), 146,2 ($\text{C}_6\text{H}_5_{\text{ipso}}$).

Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)_2\}(\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (5)

Una solución de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (2,93 g, 6,43 mmoles) en tolueno (70 ml) se enfrió a 0°C y se añadió 1 (2,09 g, 6,43 mmoles) por medio de una jeringa. La solución amarilla resultante se calentó a reflujo durante 5 h. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se extrajo en pentano (70 ml). Después de la filtración y de la eliminación del disolvente, se aisló el complejo 5 en forma de un aceite pardo. (3,20 g, 6,34 mmoles, 99%). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS): δ 0,40 (s, 6H, SiMe_2), 0,42 (s, 6H, SiMe_2), 1,27 (s, 18H, N^tBu), 2,12 (s, 2H, CH_2Ph), 6,14 (m, 1H, C_5H_3), 6,53 (m, 2H, C_5H_3), 6,9-7,23 (m, 5H, C_6H_5). ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS): δ 2,4 (SiMe_2), δ 2,4 (SiMe_2), 35,8 (N^tBu), 55,7 (CH_2Ph), 57,1 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 116,5 ($\text{C}_5\text{H}_3_{\text{ipso}}$), 120,7 (C_5H_3), 126,4 (C_5H_3), 128,5 (C_6H_5), 129,8 (C_6H_5), 132,7 (C_6H_5), 150,6 ($\text{C}_6\text{H}_5_{\text{ipso}}$). Análisis Encontrado: C 57,01, H 7,65, N 5,48. Calculado: C 57,20,

H 8,00, N 5,56.

Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5[\text{SiMe}_2(\text{NH}^t\text{Bu})][\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)](\text{CH}_2\text{Ph})_2\}](6)$

Una solución de $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (2,14 g, 5,2 mmoles) en tolueno (70 ml) se enfrió a 0°C y se añadió 1 (1,69 g, 5,2 mmoles) por medio de una jeringa. La solución amarilla resultante se calentó a 65°C durante 5 h. Cuando cesó el desprendimiento de gas, el disolvente se retiró al vacío y el residuo se extrajo en pentano (70 ml). Después de la filtración y de la eliminación del disolvente, se aisló el complejo 6 en forma de un sólido rojo. (2,87 g, 5,2 mmoles, 100%). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS): δ 0,21 (s, 3H, SiMe_2), 0,27 (s, 3H, SiMe_2), 0,37 (s, 3H, SiMe_2), 0,38 (s, 3H, SiMe_2), 0,72 (s, 1H, NH^tBu), 1,07 (s, 9H, NH^tBu), 1,44 (s, 9H, N^tBu), 2,47 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz, CH_2Ph), 2,55 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz, CH_2Ph), 2,81 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz, CH_2Ph), 2,97 (d, 2H, $J = 10,5$ Hz, CH_2Ph), 5,83 (m, 1H, C_5H_3), 6,14 (m, 1H, C_5H_3), 6,83 (m, 1H, C_5H_3), 6,87-7,20 (m, 10H, CH_2Ph); ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C, TMS): δ 0,6 (SiMe_2), 1,5 (SiMe_2), 2,4 (SiMe_2), 2,9 (SiMe_2), 33,8 (NH^tBu), 34,3 (N^tBu), 49,8 ($\text{NH}^t\text{BU}_{\text{ipso}}$), 61,5 ($\text{N}^t\text{BU}_{\text{ipso}}$), 79,6 (CH_2Ph), 83,7 (CH_2Ph), 110,2 ($\text{C}_5\text{H}_{3\text{ipso}}$), 122,1 (C_5H_3), 122,5 (C_5H_3), 123,0 (C_5H_3), 125,9 (C_5H_3), 126,8 (C_6H_5), 126,8 (C_6H_5), 127,4 (C_6H_5), 128,5 (C_6H_5), 128,6 (C_6H_5), 128,7 (C_6H_5), 128,9 (C_6H_5), 129,8 (C_6H_5), 132,6 (C_6H_5), 149,6 ($\text{C}_6\text{H}_{5\text{ipso}}$), 150,1 ($\text{C}_6\text{H}_{5\text{ipso}}$). IR (nujol); ν 3349 cm^{-1} (N-H). Análisis Encontrado: C 62,58, H 8,75, N 6,08. Calculado: C 62,68; H 8,68, N 5,76.

Pr paración de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)]_2\}(\text{CH}_2\text{Ph})](7)$

Una solución de $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,34 g, 12,9 mmoles) en tolueno (70 ml) se enfrió a 0°C y se añadió 1 (4,21 g, 12,9 mmoles) por medio de una jeringa. La solución de color rojo intenso resultante se calentó a reflujo

durante 5 horas. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se extrajo en pentano (70 ml). Después de la filtración y de la eliminación del disolvente, el complejo 7 se aisló en forma de una solución de color rojo intenso. (5,93 g, 12,9 mmoles, 100%). ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 0,39 (s, 6H, SiMe_2), 0,40 (s, 6H, SiMe_2), 1,42 (s, 18H, N^tBu), 2,61 (s, 2H, CH_2Ph), 6,14 (m, 2H, C_5H_3), 6,40 (m, 1H, C_5H_3), 6,89 (m, 1H, C_6H_5), 7,00 (m, 2H, C_6H_5), 7,22 (m, 2H, C_6H_5); ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 2,1 (SiMe_2), 2,2 (SiMe_2), 35,6 (N^tBu), 59,3 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 69,6 (CH_2Ph), 117,7 ($\text{C}_5\text{H}_{3\text{ipso}}$), 121,5 (C_5H_3), 126,3 (C_5H_3), 128,5 (C_6H_5), 130,3 (C_6H_5), 132,6 (C_6H_5), 152,4 ($\text{C}_6\text{H}_{5\text{ipso}}$). Análisis Encontrado: C 67,36, H 8,75, N 5,07. Calculado: C 67,82, H 8,71, N 4,81.

15 **Preparación de $[\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NBu}^t)]_2\}]^+[(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (8)**

Una solución en tolueno (20 ml) del complejo de monobencilo 5 (0,116 g, 0,25 mmoles) se trató con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,126 g, 0,25 mmoles) a temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 30 minutos y se enfrió a -35°C . El disolvente se retiró por filtración del residuo insoluble resultante que después se secó al vacío dando 8 (0,21 g, rendimiento del 83%) en forma de un aceite pardo oscuro. ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 0,17 (s, 6H, SiMe_2), 0,36 (s, 6H, SiMe_2), 0,99 (s, 18H, N^tBu), 3,42 (s, 2H, BCH_2), 5,20 (m, 1H, C_5H_3), 6,01 (m, 2H, C_5H_3), 6,10 (m, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 6,34 (m, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$), 6,87 (m, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$). ^{13}C -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 1,5 (SiMe_2), 1,6 (SiMe_2), 34,8 (N^tBu), 58,6 ($\text{N}^t\text{Bu}_{\text{ipso}}$), 121,4 ($\text{C}_5\text{H}_{3\text{ipso}}$), 127,4 (C_5H_3), 127,5 (C_5H_3), 127,9 (C_6H_5), 128,1 (C_6H_5), 128,3 (C_6H_5), 136,5 (C_6F_5), 138,3 (C_6F_5), 147,8 (C_6F_5), 149,8 (C_6F_5), 162,0 ($\text{C}_6\text{H}_{5\text{ipso}}$). ^{19}F -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , CCl_3F): 132,1 (m, 2G, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), 163,6 (m, 1F, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), 167,2 (m, 2F, $m\text{-C}_6\text{F}_5$).

35 **Preparación de $[\text{Ti}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,3-}[\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-$**

$\text{NBu}^+ \text{I}_2 \text{I}^+ [(\text{CH}_2\text{Ph})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (9).

Una solución en tolueno (20 ml) del complejo de monobencilo 7 (0,125 g, 0,25 mmoles) se trató con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0,126 g, 0,25 mmoles) a temperatura ambiente y la mezcla se agitó durante 30 minutos y se enfrió a -35°C . El disolvente se retiró por filtración del residuo insoluble resultante que después se secó al vacío dando 9 (0,13 g, rendimiento del 60%) en forma de un sólido naranja cristalino. ^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): δ 0,19 (s, 6H, SiMe_2), 0,38 (s, 6H, SiMe_2), 1,12 (s, 18H, N^+Bu), 3,49 (s, 2H, BCH_2), 5,03 (m, 1H, C_5H_3), 5,86 (m, 2H, C_5H_3), 6,21-7,10 (m, 5H, C_6H_5). El compuesto 9 fue sólo ligeramente soluble en C_6D_6 y su espectro de ^{13}C RMN no pudo registrarse. ^{19}F -RMN (300 MHz, C_6D_6 , 20°C , CCl_3F): 132,1 (m, 2F, o- C_6F_5), 163,6 (m, 1F, p- C_6F_5), 167,2 (m, 2F, m- C_6F_5).

Polimerización de etileno

Ejemplo 1

Homopolímero de etileno mediante el uso del compuesto 5.

En un reactor de vidrio de 1,3 l se añadieron 600 ml de heptano seco. El reactor se presurizó con 4 atmósferas de etileno y después se añadieron 12,9 ml de metilaluminoxano (MAO, 1,5 M en tolueno) y 4,2 micromoles del compuesto 5 disuelto en 5 ml de tolueno. El reactor se mantuvo en agitación y se mantuvo a 70°C mediante el uso de un termostato. Después de 15 minutos, la polimerización se detuvo mediante la adición de metanol acidificado. Se obtuvieron 2,96 g de polietileno. La actividad del sistema catalizador fue de 740 kg PE/mol $\text{Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$; Mp (Peso molecular) = 541,000, Mp/Mn (Peso molecular medio ponderal/peso molecular medio en número) = 1,9.

Ejemplo 2

Copolímeros de etileno-hexeno mediante el uso del compuesto 5.

En un reactor de vidrio de 1,3 l se añadieron 600 ml de heptano seco. El reactor se presurizó con 4 atmósferas de etileno. Se añadieron 10 ml del hexeno destilado previamente, seguidos de 6,4 ml de MAO (1,5 M en tolueno) y 2,1 micromoles del compuesto 5 disuelto en 5 ml de tolueno.

El reactor se mantuvo con agitación y a 70°C mediante el uso de un termostato. Después de 1 h, la polimerización se interrumpió mediante la adición de metanol acidificado. Se obtuvieron 1,81 g de polietileno. La actividad del sistema catalizador fue de 226 kg PE/mol Zr·h·atm; Pm = 440,000; Mp/Mn = 2,6 y 0,7% en moles de hexeno en el polímero.

Ejemplo 3

Copolímeros de etileno-hexeno mediante el uso del compuesto 5.

Se repitió el Ejemplo 2 pero usando 12,9 ml de MAO y 4,2 micromoles del compuesto 5. Después de 30 minutos de polimerización se obtuvieron 2,78 g de polímero. La actividad del sistema catalizador fue de 348 kg PE/mol Zr·h·atm; Mp = 408,000; Mp/Mn = 2,2 y 0,7% en moles de hexeno en el polímero.

Polimerización de propileno

Ejemplo 4

Homopolímero de propileno mediante el uso del compuesto 5.

En un reactor de vidrio de 1,3 l se añadieron 600 ml de heptano seco. El reactor se presurizó con 5 atmósferas de propileno y después se añadieron 0,01 mmoles del compuesto 5 en 15 ml de MAO (1,5 M en tolueno). El reactor se mantuvo con agitación y a 40°C mediante el uso de un termostato. Después de 1 hora, la polimerización se detuvo mediante la adición de metanol acidificado. El disolvente se retiró usando un evaporador rotatorio. El residuo se lavó con metanol y el polímero después se

secó. Se obtuvieron 2,4 g de polipropileno atáctico (de acuerdo con la ^{13}C RMN).

Ejemplo 5

Homopolímero de propileno mediante el uso del compuesto 5.

En un reactor de vidrio de 1,3 l se añadieron 600 ml de heptano seco. El reactor se presurizó con 5 atmósferas de propileno. Se añadieron 4,65 ml de MAO (1,5 M en tolueno) y después se añadieron 0,01 mmoles del compuesto 5 en 5 ml de MAO (1,5 M en tolueno). El reactor se mantuvo con agitación y a 70°C mediante el uso de un termostato. Después de 1 h, la polimerización se detuvo mediante la adición de metanol acidificado. El disolvente se retiró usando un evaporador rotatorio. El residuo se lavó con metanol y el polímero después se secó. Se obtuvieron 3,0 g de polipropileno atáctico (de acuerdo con la ^{13}C RMN).

Polimerización de estireno

Ejemplo 6

Homopolímero de poliestireno mediante el uso del compuesto 5.

Un frasco de 500 ml que contenía una barra de agitación, cerrado con un tapón de corona y equipado con un tabique, se purgó con N_2 . Se añadieron ciclohexano (100 ml) y estireno (0,4 moles) seguidos de MAO (11 ml) y el compuesto 5 (0,017 mmoles) disuelto en tolueno (3 ml). El sistema se sumergió en un baño termostático a 60°C y la mezcla se agitó durante 180 minutos. Después de este periodo de tiempo, la polimerización se interrumpió mediante la adición de metanol acidificado. El disolvente se retiró usando un evaporador rotatorio. El residuo se lavó con metanol y el polímero después se secó. Se obtuvieron 1,56 g de poliestireno atáctico (de acuerdo con la ^1H RMN).

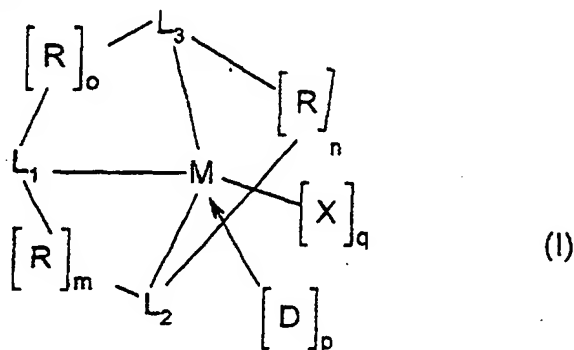
Ejemplo 7

Homopolímero de poliestireno mediante el uso del compuesto 5.

Un recipiente de 500 ml que contenía una barra de agitación, cerrado con una tapa de corona y equipado con un tabique, se purgó con N_2 . Se añadieron ciclohexano (100 ml) y estireno (0,4 moles), seguidos de MAO (11 ml) y el compuesto 5 (0,034 mmoles) disuelto en tolueno (6 ml). El sistema se sumergió en un baño termostático a 60°C y la mezcla se agitó durante 180 min. Después de este periodo de tiempo, la polimerización se interrumpió mediante la adición de metanol acidificado. El disolvente se retiró usando un evaporador rotatorio. El residuo se lavó con metanol y el polímero después se secó. Se obtuvieron 1,63 g de poliestireno atáctico (de acuerdo con la 1H RMN).

REIVINDICACIONES

1. Componente catalizador de la polimerización de olefinas que comprende un compuesto organometálico de fórmula general I



en la que:

M es un metal de transición de los grupos 3, 4-10, lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos, preferiblemente titanio, circonio o hafnio;

cada R es independientemente un enlace estructural que conecta de forma rígida dos ligandos L₁, L₂ y L₃ y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro;

m, n y o son 0 ó 1, con la condición de que m+n+o sea 2 ó 3;

L₁ es un ligando del tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, preferiblemente un anillo de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, ciclopenteno[b]tiofenilo, ciclopenteno[b:b']-ditiofenilo, ciclopenteno[b]pirrolilo, boratabenceno, fosfolilo, dihidroindeno[b]indolilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹; y más preferiblemente un anillo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R¹;

L₂ es un ligando del tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, o un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P

o B cuando $m+n = 2$, o seleccionado entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $m+n = 1$;

L_3 es un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $n+o = 2$, o
5 seleccionado entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $n+o = 1$;

R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br;

10 cada X se selecciona independientemente entre el grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, NR^2 , R^2 , siendo R^2 alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br;

15 q es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia del metal M;

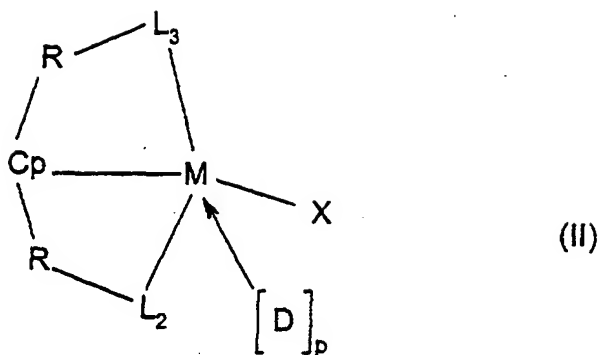
D es una base de Lewis neutra, y

p es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3.

20 2. Componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que n es 0 y cada R se selecciona independientemente entre CR^1_2 , SiR^1_2 , $CR^1_2-CR^1_2$, $CR^1_2-SiR^1_2$ y $SiR^1_2-SiR^1_2$; donde R^1 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20}
25 y alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br.

3. Componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que D se selecciona entre el grupo
30 compuesto por éteres, aminas y fosfinas lineales o cíclicas.

4. Componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto organometálico
35 tiene la fórmula (II)



en la que Cp es un anillo de ciclopentadienilo o indenilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos
 5 R^1 , M se selecciona entre Ti, Zr y Hf;

cada R se selecciona independientemente entre CR^1_2 , SiR^1_2 , $CR^1_2-CR^1_2$, $CR^1_2-SiR^1_2$ y $SiR^1_2-SiR^1_2$, siendo R^1 hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos
 10 tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br.

L_2 y L_3 se seleccionan independientemente entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S;

X se selecciona independientemente entre el grupo compuesto por hidrógeno, halógeno, NR^2 o R^2 , siendo R^2
 15 alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br.

D es una base de Lewis neutra; y

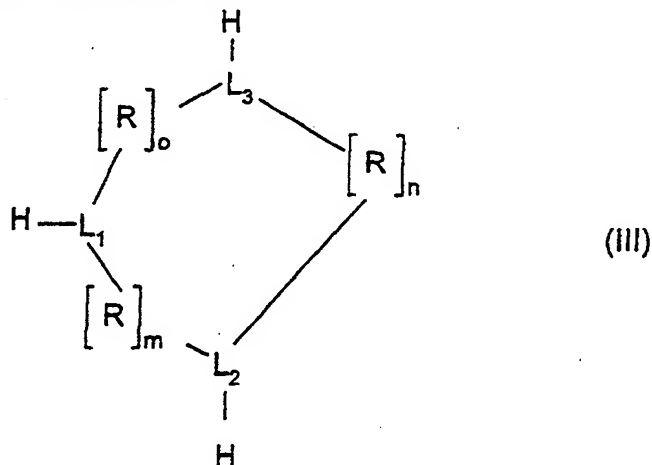
p es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3.

20

5. Componente catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que o es igual a 0.

6. Componente catalizador de acuerdo con la
 25 reivindicación 1, en el que al menos un grupo L se selecciona entre L_1 , L_2 y L_3 y/o un grupo R contiene un grupo $-O-SiR^2_3$.

7. Componente catalizador que comprende un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1-6 y un soporte poroso.
8. Catalizador de la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1-7 y un cocatalizador seleccionado entre aluminoxanos y ácidos de Lewis de boro.
9. Procedimiento para la preparación de componentes catalizadores de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, que incluye hacer reaccionar un compuesto de fórmula MX_{q+3} , en la que M es un metal de transición de los grupos 3, 4-10, lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos, X es un ligando aniónico monovalente y q es 0, 1, 2 ó 3 dependiendo de la valencia del metal M, con un compuesto de fórmula III



en la que

- 20 cada R es independientemente un enlace estructural que conecta de forma rígida L_1 , L_2 y L_3 y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro; pudiendo formar parte estos átomos de anillos condensados, anillos aromáticos o anillos espiro;

m , n y o son 0 ó 1, con la condición de que $m+n+o$ sea 2 ó 3;

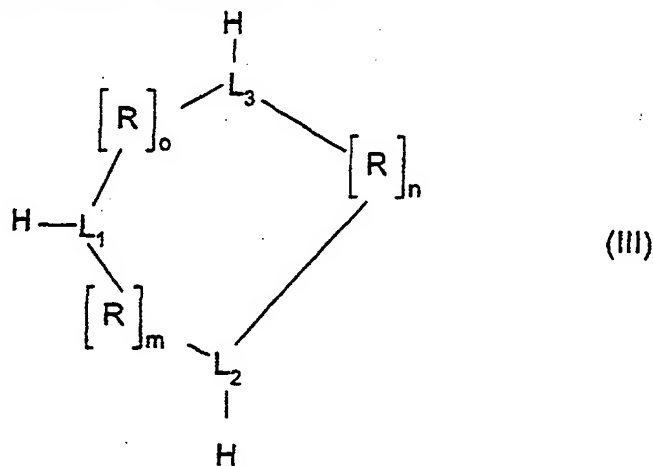
L_1 es un grupo de tipo ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

L_2 es un grupo de tipo ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, o se selecciona entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $m+n = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $m+n = 1$;

L_3 se selecciona entre el grupo compuesto por N, P, B cuando $n+o = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $n+o = 1$; y

R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, Cl o Br.

10. Compuestos de fórmula III



20

en la que

cada R es independientemente un enlace estructural que conecta de forma rígida L_1 , L_2 y L_3 y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro; pudiendo formar parte

estos átomos de anillos condensados, anillos aromáticos o anillos espiro;

m , n y o son 0 ó 1, con la condición de que $m+n+o$ sea 2 ó 3;

5 L_1 es un grupo de tipo ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^1 ;

10 L_2 es un grupo de tipo ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, o se selecciona entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $m+n = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $m+n = 1$;

15 L_3 se selecciona entre el grupo compuesto por N, P, B cuando $n+o = 2$, y se selecciona entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $n+o = 1$; y

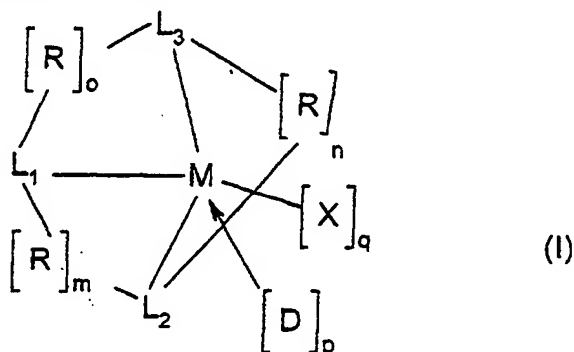
R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenilo C_3-C_{20} , que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, Cl o Br.

20 11. Procedimiento para la polimerización de olefinas, caracterizado por el uso de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 8.

25 12. Poliolefinas que se pueden obtener por el procedimiento de la reivindicación 11.

Resumen

1. La invención se refiere a un componente catalizador de la polimerización de olefinas que comprende un compuesto organometálico de fórmula general I



5

en la que:

- M es un metal de transición de los grupos 3, 4-10, lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos; cada R es independientemente un enlace
- 10 estructural que conecta de forma rígida dos ligandos L_1 , L_2 y L_3 y está constituido por 1 a 4 átomos de cadena seleccionados entre carbono, silicio, germanio, oxígeno y boro; m, n y o son 0 ó 1, con la condición de que $m+n+o$ sea 2 ó 3; L_1 es un ligando del tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, L_2 es un ligando del
- 15 tipo de ciclopentadienilo o es isolobal a ciclopentadienilo, o un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $m+n = 2$, o seleccionado entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $m+n = 1$;
- 20 L_3 es un ligando aniónico monovalente seleccionado entre el grupo compuesto por N, P o B cuando $n+o = 2$, o seleccionado entre el grupo compuesto por NR^1 , PR^1 , BR^1 , O y S cuando $n+o = 1$; R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , cicloalquilo C_3-C_{20} , arilo C_6-C_{20} o alquenoilo C_3-C_{20} , que
- 25 comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br; cada X se selecciona independientemente entre el grupo compuesto por hidrógeno,

halógeno, NR_2 , R^2 , siendo R^2 alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ o alquenilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, que comprende opcionalmente de 1 a 5 heteroátomos tales como Si, N, P, O, F, Cl o Br; q es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3, dependiendo de la valencia del metal M; D es una base de Lewis neutra, y p es un número cuyo valor es: 0, 1, 2 ó 3.

La invención también se refiere a catalizadores que comprenden compuestos de fórmula (I) y al proceso de polimerización haciendo uso de un catalizador que comprende los compuestos reivindicados.

15